LIBRARY

MAY 23 1930

1930 · NEUE FOLGE · BAND 126 · HEFT 5—7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Mai 1930

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut Bonn

Paul Pfeiffer, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel und Kurt Quehl: Beitrag zur Theorie der Färbevorgänge (Modellversuche). Mit 12 Figuren 97

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

K. v. Auwers und E. Cauer: I. Über Acyl-pyrazole 146

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Zur ACHEMA VI Frankfurt a. M. 19.-22. Juni 1930 Halle I Stand Nr. 249

Beitrag zur Theorie der Färbevorgänge (Modellversuche)

Von **Paul Pfeiffer, Olga Angern, Liu Wang, Robert Seydel und Kurt Quehl**

Mit 12 Figuren

(Eingegangen am 18. Januar 1930)

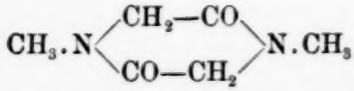
Nach unseren heutigen Anschauungen bestehen Seide und Wolle im wesentlichen aus Eiweißstoffen polypeptidartiger Struktur, so daß sie den Doppelcharakter von Aminosäuren und Säureamiden haben. Eine Zeitlang wurde die Ansicht vertreten, daß auch Dioxopiperazinringe, also zyklische Doppelamide $(—NH—CHR—CO—)_2$ einen wesentlichen Anteil am Aufbau der beiden Fasern haben, doch hat man diese Ansicht wieder fallen gelassen; ob höher molekulare Polypeptidanhydride $(—NH—CHR—CO—)_n$ Bausteine der Wolle und Seide sind, läßt sich heute noch nicht sagen, zumal solche Gebilde noch nicht synthetisch zugänglich sind.

Will man nun Klarheit darüber gewinnen, ob bei den Färbevorgängen chemische Kräfte in Betracht kommen oder nicht, so geht man zweckmäßig so vor, daß man zunächst einmal das Verhalten einfacher Aminosäuren und einfacher Säureamide gegen Farbstoffe studiert, um so festzustellen, ob die funktionellen Gruppen der letzteren überhaupt chemische Affinität zu Aminosäuren und Säureamiden haben. Auf Grund solcher Modellversuche kann man hoffen, eine sicherere Grundlage als es bisher möglich war, für alle weiteren Diskussionen über die eigentlichen Färbevorgänge, die ja sicher recht komplexer Natur sind, zu gewinnen. Auch kann man hoffen, so die Bedeutung der beiden wichtigsten funktionellen Gruppen der Farbstoffe, der chromophoren und der salzbildenden (auxochromen) Gruppen, für den Farbstoffcharakter und den Färbeprozeß klarer als bisher zu erkennen.

Die ersten Versuche dieser Art hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Olga Angern[1]) und Liu Wang[2]) ausgeführt und bereits an anderer Stelle publiziert. Diese Versuche sind inzwischen durch Robert Seydel und vor allem durch Kurt Quehl wesentlich erweitert und zu einem gewissen vorläufigen Abschluß gebracht worden. In der vorliegenden Arbeit soll nun zunächst im Zusammenhang über unsere Modellversuche berichtet werden; dann folgen die experimentellen Daten, die durch R. Seydel und K. Quehl neu hinzugekommen sind.

Zweckmäßig gehen wir so vor, daß wir zunächst einmal das Verhalten chromophorer Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide erörtern und dann in einem zweiten Abschnitt das Verhalten auxochromer Gruppen und in einem dritten das der Farbstoffe besprechen.

Als Säureamid wurde bei unseren Versuchen stets Sarkosinanhydrid gewählt:



es besitzt einen scharfen Schmelzpunkt in günstiger Lage und eignet sich daher gut als Bestandteil binärer Gemische bei der Aufnahme von Auftau-Schmelzdiagrammen nach dem Verfahren von H. Rheinboldt; auch empfiehlt sich seine Wahl deshalb, weil es seiner Konstitution nach den Säureamidgruppierungen der Polypeptide recht nahe steht. Von Aminosäuren kamen Glykokoll, Phenylalanin, Glycylglycin usw. zur Verwendung.[3])

a) Verhalten chromophorer Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide

Wichtige chromophore Gruppen sind der Azorest —N=N— und das Carbonyl >C=O.

Nach den Aussagen der Auftau–Schmelzdiagramme ver-

---

[1]) Z. angew. Ch. 39, 253 (1926).

[2]) Z. angew. Ch. 40, 983 (1927).

[3]) Der Anteil von Olga Angern ist durch A., der von Liu Wang durch W., der von Robert Seydel durch S. und der von Kurt Quehl durch Q. gekennzeichnet.

bindet sich Sarkosinanhydrid weder mit Azobenzol[1]) und p-Methoxyazobenzol[1]), noch mit Xanthon[2]) und Alizarindimethyläther[2]), so daß weder die Azo- noch die Carbonylgruppe chemische Affinität zum Sarkosinanhydrid besitzt.

Daß auch Aminosäuren indifferent gegen chromophore Gruppen sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß sie sich nicht mit p-Methoxyazobenzol vereinigen lassen.[3]) Hiermit im engsten Zusammenhang steht der Befund, daß sich Verbindungen, welche die funktionellen Gruppen der Aminosäuren einzeln enthalten, also die Carbonsäuren und die Amine (inkl. Ammoniak) nicht mit Chromogenen verbinden.[4]) So krystallisieren Azobenzol und Anthrachinon unverändert aus Eisessig- und Buttersäure aus; auch zeigen die Auftau-Schmelzdiagramme, daß sich p-Toluylsäure weder mit Azobenzol noch mit Acetylbiphenyl und α-Methoxyanthrachinon vereinigt (siehe die Kurvenbilder I, II und III). Die Schmelzkurven haben weder Knicke noch Maxima.

Leitet man über die Chromogene Azobenzol und Anthrachinon Ammoniak, so findet keine Addition statt; auch gegen Piperidin sind sie völlig indifferent, sie krystallisieren aus diesem Amin wieder unverändert aus. Negativ verliefen auch die Versuche, β-Naphthylamin an Azobenzol und Acetylbiphenyl anzulagern. Die betreffenden Auftau-Schmelzdiagramme (IV und V) entsprechen denen reiner Konglomeratsysteme.

Mit α-Methoxyanthrachinon gibt aber β-Naphthylamin eine gut krystallisierte, schön orangerot gefärbte Verbindung von der Formel:

$$C_{10}H_7.NH_2,\ 2\ C_6H_4(CO)_2C_6H_3.OCH_3,$$

deren Zusammensetzung sowohl durch die Analyse der Krystalle wie auch durch die Form des Auftau-Schmelzdiagramms (VI) sichergestellt wurde. Sie gehört zur großen Gruppe chinhydronartiger Substanzen, hat aber für die Färbetheorie keine weitere Bedeutung, da ja die den natürlichen Aminosäuren zugrunde liegenden Amine den NH_2-Rest in aliphatischer und nicht in aromatischer Bindung enthalten.

---

[1]) A. [2]) W. [3]) A. [4]) Q.

Insgesamt müssen wir feststellen, daß die chromophoren Gruppen keine Affinität zu den funktionellen Gruppen der Wolle und Seide haben.

b) Verhalten salzbildender (auxochromer) Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide

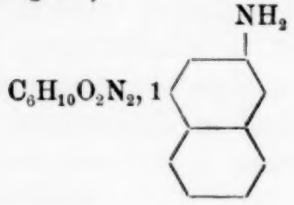
Die wichtigsten salzbildenden Gruppen sind bekanntlich die Aminogruppe, das phenolische Hydroxyl, die Carboxylgruppe und der Sulfonsäurerest. Dementsprechend wollen wir zunächst das Verhalten aromatischer Amine gegen Aminosäuren und Säureamide betrachten; dann werden wir der Reihe nach das Additionsvermögen der Phenole, Carbonsäuren und Sulfonsäuren näher untersuchen.

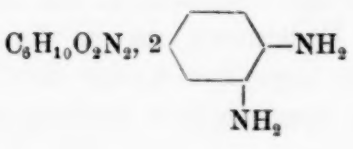
1. Additionsvermögen der aromatischen Amine

Über das Verhalten der aromatischen Amine gegen Aminosäuren können wir nicht viel mitteilen. Glykokoll und Glycylglycin sind fast unlöslich in Anilin, lagern auch kein Anilin an; Phenylalanin löst sich zwar in heißem Anilin und auch in heißem Dimethylanilin. Aus der Anilinlösung krystallisiert aber beim Erkalten unverändertes Phenylalanin aus; die in der Wärme gesättigte Dimethylanilinlösung gibt beim Erkalten überhaupt keine Ausscheidung.

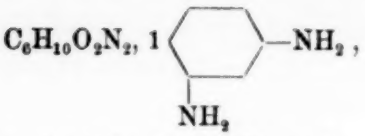
Während so die Tendenz der aromatischen Amine, sich mit Aminosäuren zu vereinigen, recht gering ist, zeigen sie eine ausgesprochene Tendenz sich an Sarkosinanhydrid, also an ein Säureamid anzulagern.

So geben nach den Aussagen der Auftau-Schmelzdiagramme die Amine: β-Naphthylamin, o-Phenylendiamin und m-Phenylendiamin mit Sarkosinanhydrid die Verbindungen[1]):

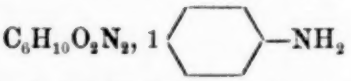




[1]) W.

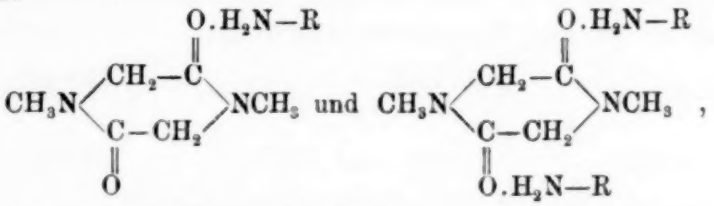


denen sich noch die Anilin-Verbindung[1]):



anschließt, die sich beim Erkalten einer heißen Lösung des Anhydrids in Anilin in krystallinischer Form abscheidet.

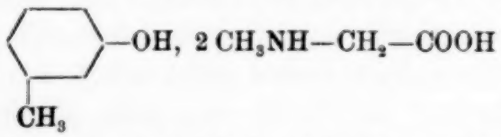
Über die Konstitution dieser Molekülverbindungen läßt sich so viel mit Sicherheit aussagen, daß die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten durch die Amin-Wasserstoffatome bedingt wird, da sich weder Dimethylanilin noch n-Dibenzyl-β-naphthylamin mit Sarkosinanhydrid vereinigen. Unter Berücksichtigung der großen Additionsfähigkeit des Carbonylsauerstoffs kommen wir so zu den Konstitutionsformeln:



die ganz denen der Phenolverbindungen des Sarkosinanhydrids entsprechen (siehe den nächsten Abschnitt).

2. Additionsvermögen der Phenole.

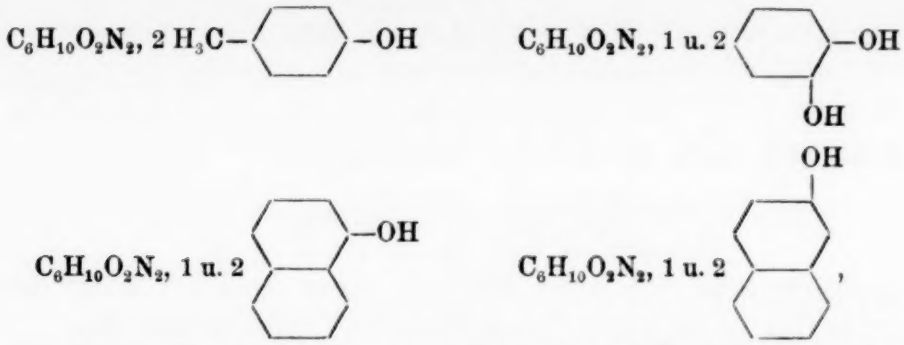
Von Phenolverbindungen der Aminosäuren haben wir nur die Verbindung von m-Kresol mit Sarkosin[2]):



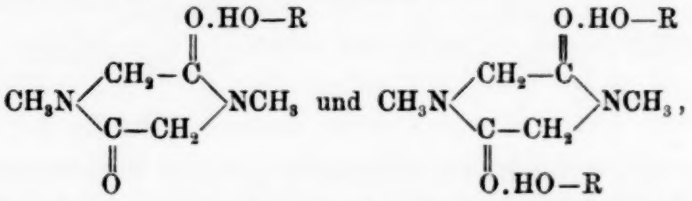
dargestellt, die uns jedenfalls zeigt, daß zwischen Phenolen und Aminosäuren Affinitätsbeziehungen bestehen.

Eingehender wurde das Verhalten der Phenole gegen Sarkosinanhydrid studiert. Durch die Rheinboldtsche Auftau-Schmelzmethode ließ sich die Existenz der folgenden Verbindungen sicher nachweisen[3]):

[1]) Q. [2]) Q. [3]) W.



von denen die meisten aus geeigneten Lösungsmitteln auch in gut krystallisierter Form erhalten werden konnten. Daß auch hier, wie bei den entsprechenden Aminverbindungen, die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten durch reaktionsfähige Wasserstoffatome bedingt wird — es handelt sich hier um Hydroxylwasserstoffatome — ergibt sich ganz eindeutig aus der Tatsache, daß im Gegensatz zum α-Naphthol sein Methyläther ganz indifferent gegen Sarkosinanhydrid ist. Wir kommen so zu den Konstitutionsformeln:



wobei die Frage nach der mehr oder weniger heteropolaren Natur der Restaffinitätsabsättigung vorläufig unentschieden bleiben muß.

3. Additionsvermögen der Carbonsäuren.

Daß sich die Carbonsäuren mit Aminosäuren zu salzartigen Stoffen vereinigen lassen, geht schon aus den Angaben der Literatur hervor; es finden sich dort die folgenden Verbindungen des Glykokolls erwähnt:

$NH_2.CH_2.COOH$, $CH_3.COOH$, $^1/_2\,H_2O$
$NH_2.CH_2.COOH$, HOOC–COOH.

Wir selbst haben etwas genauer das Verhalten des Sarkosinanhydrids gegen Säuren studiert[1]).

[1]) Außer den organischen Säuren läßt sich auch die Überchlorsäure mit Sarkosinanhydrid vereinigen.

Schon die einfachen aliphatischen Säuren wie Essigsäure und Buttersäure vereinigen sich leicht mit Sarkosinanhydrid; aus den Lösungen des Anhydrids in den beiden Säuren scheiden sich allmählich die Verbindungen[1]);

$C_6H_{10}O_2N_2$, 2 $CH_3.COOH$
$C_6H_{10}O_2N_2$, 2 $CH_3.CH_2.CH_2.COOH$

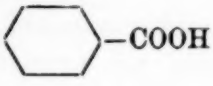
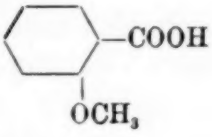
in krystallinischer Form aus. Ihnen schließen sich entsprechende Verbindungen mit Weinsäure und Zitronensäure an[2]), denen die Formeln;

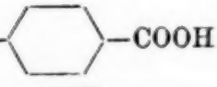
$C_6H_{10}O_2N_2$, 2 HOOC—CHOH—CHOH—COOH

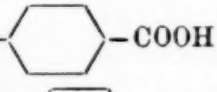
und $C_6H_{10}O_2N_2$, 1 HOOC—CH_2—C(OH)(COOH)—CH_2—COOH

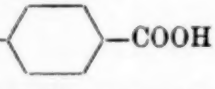
zukommen.

Von aromatischen Säuren wurden Benzoesäure, p-Toluylsäure, o-Methoxybenzoesäure, p-Methoxybenzoesäure und p-Oxybenzoesäure an Sarkosinanhydrid angelagert.[3]) Die Existenz und Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen[4]):

$C_6H_{10}O_2N_2$, 2  $C_6H_{10}O_2N_2$, 1 

$C_6H_{10}O_2N_2$, 1 H_3C— 

$C_6H_{10}O_2N_2$, n H_3CO— 

$C_6H_{10}O_2N_2$, 1 u. 2 HO— 

ergibt sich aus den Auftau-Schmelzdiagrammen[5]), wie auch aus den Analysen der aus geeigneten Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle. Der Konstitution nach haben wir es hier wohl mit echten Salzen zu tun.

---

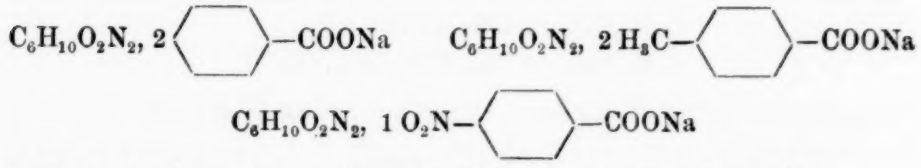
[1]) S. [2]) Q.

[3]) Verwandt mit diesen Verbindungen ist das Benzoat des Harnstoffs $(H_2N)_2C{=}O$, $C_6H_5.COOH$.

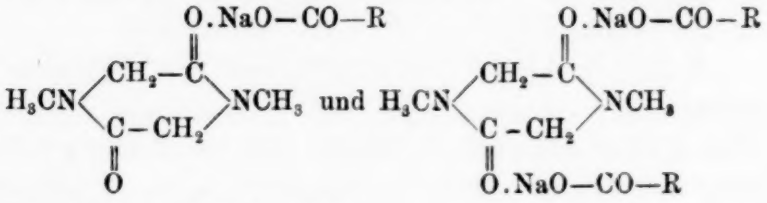
[4]) S.

[5]) Die Zusammensetzung der Verbindung der p-Methoxybenzoesäure mit Sarkosinanhydrid läßt sich aus dem Diagramm nicht eindeutig entnehmen; aus Lösungen werden in diesem Falle stets die einzelnen Komponenten erhalten.

Färbetheoretisch interessant ist die weitere Beobachtung, daß sich nicht nur die freien Carbonsäuren, sondern auch ihre Natriumsalze mit Sarkosinanhydrid vereinigen. Es konnten die drei Verbindungen[1]);



isoliert werden, deren Konstitution durch die Formeln:



wiedergegeben werden kann.[2])

4. Additionsvermögen der Sulfonsäuren.

Da sich nach Obigem die Aminosäuren leicht mit Carbonsäuren vereinigen lassen, so war zu erwarten, daß die Sulfonsäuren ganz analoge Verbindungen geben würden. Diese ließen sich in der Tat leicht darstellen, was um so wichtiger ist, als sulfurierte Farbstoffe eine große Rolle in der Farbpraxis spielen.

Von Aminosäuren kamen Glykokoll, Sarkosin und Glycylglycin zur Untersuchung, von Sulfonsäuren α-Naphthalinsulfonsäure und 2,6-Naphtholsulfonsäure.

Wir analysierten die folgenden Verbindungen[3]):

$NH_2.CH_2.COOH$, 1 $C_{10}H_7.SO_3H$
$NH_2.CH_2.COOH$, 1 $C_{10}H_6(OH)SO_3H$
$CH_3.NH.CH_2.COOH$, 1 $C_{10}H_7.SO_3H$
2 $CH_3.NH.CH_2.COOH$, 3 $C_{10}H_6(OH)SO_3H$
$NH_2.CH_2.CO{-}NH.CH_2.COOH$, 1 $C_{10}H_7.SO_3H$
$NH_2.CH_2.CO{-}NH.CH_2.COOH$, 1 $C_{10}H_6(OH)SO_3H$;

---

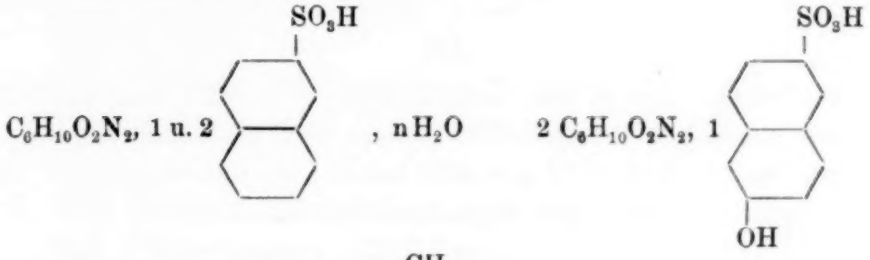
[1]) Q.

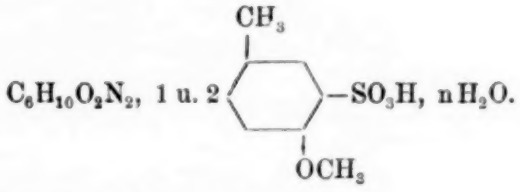
[2]) Von Interesse sind auch die beiden Calciumverbindungen: $C_6H_{10}O_2N_2$, $CaCl_2$, 2 H_2O und 3 $C_6H_{10}O_2N_2$, $CaBr_2$, 4 H_2O (Q.).

[3]) Q.

sie krystallisieren leicht aus wäßriger Lösung, sind recht stabil und gehören sicher zu den echten Salzen, in denen die NH_2-Gruppe der Aminosäure durch die SO_3H-Gruppe der Sulfonsäure abgesättigt ist.

Diesen sulfonsauren Salzen der Aminosäuren schließen sich entsprechende Verbindungen des Sarkosinanhydrids an, zu deren Darstellung man bald die wäßrige, bald die alkoholische Lösung der Komponenten der freiwilligen Krystallisation überläßt[1]):





Auch sie gehören zu den echten Salzen.

Alle Versuche, auch sulfonsaure Alkalisalze mit Sarkosinanhydrid zu vereinigen, waren vergeblich. Weder benzolsulfonsaures Natrium und α-naphthalinsulfonsaures Natrium, noch die bekannten Kuppelungskomponenten der Azofarbstoffe, R-Salz und G-Salz, ließen sich an Sarkosinanhydrid anlagern.

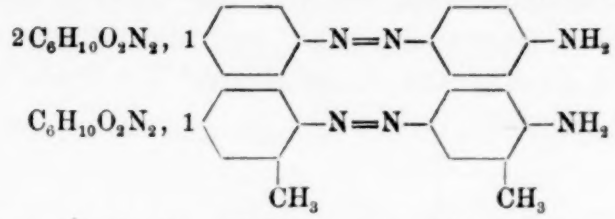
c) Verhalten der Farbstoffe gegen Aminosäuren und Säureamide

Nachdem wir in den vorhergehenden Abschnitten das Verhalten chromophorer und auxochromer (salzbildender) Gruppen gegen Aminosäuren und Säureamide kennengelernt haben, können wir nunmehr dazu übergehen, das Verhalten der Farbstoffe, in denen ja die beiden funktionellen Gruppen miteinander kombiniert sind, gegen unsere Reagenzien zu betrachten.

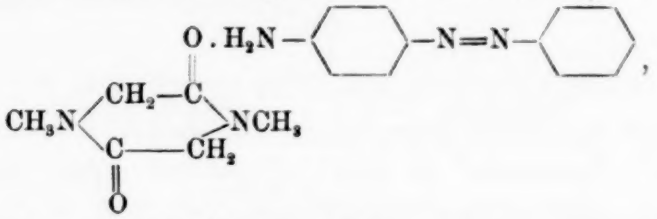
[1]) Q.

1. Farbstoffe mit auxochromen Aminogruppen

Es wurde nur das Verhalten des Sarkosinanhydrids gegen zwei Aminoazofarbstoffe näher untersucht. Durch Aufnahme der Auftau–Schmelzdiagramme und durch Krystallisationsversuche ließen sich die beiden Verbindungen[1]):

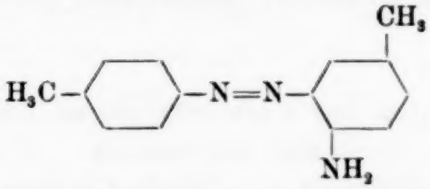


sicherstellen. Nach den Erfahrungen, die wir über das Verhalten einfacher aromatischer Amine und einfacher Azokörper gegen Sarkosinanhydrid gemacht haben, werden wir diesen Verbindungen Formeln der folgenden Art zuschreiben:



also annehmen, daß die auxochrome Aminogruppe die Verknüpfung der Komponenten übernimmt.

Während so die zur Aminogruppe para-ständige Azogruppe keine störende Wirkung auf die Anlagerungsfähigkeit der ersteren ausübt, verhält sich der Aminoazokörper[2]):

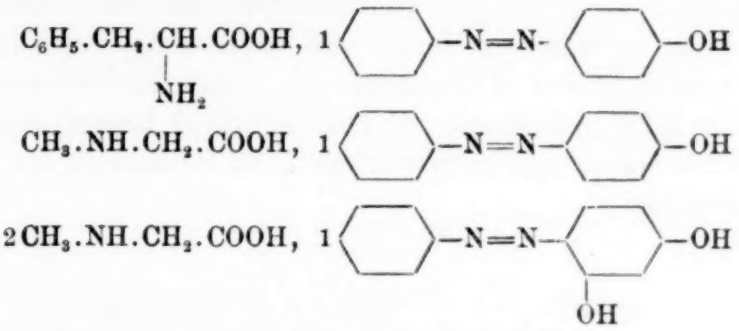


mit ortho-ständiger Azogruppe ganz indifferent gegen Sarkosinanhydrid (Aufnahme der Auftau–Schmelzkurve XII). Wahrscheinlich findet bei Nachbarstellung der beiden Gruppen eine gegenseitige koordinative Absättigung statt, die durch Sarkosinanhydrid nicht überwunden werden kann. Daß sich die Oxyazokörper in dieser Beziehung den Aminoazokörpern ganz an die Seite stellen, werden wir im nächsten Abschnitt sehen.

[1]) A. [2]) Q.

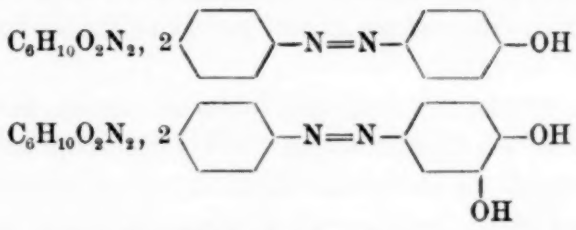
2. Farbstoffe mit auxochromen Hydroxylgruppen

Von hierhergehörigen Farbstoffen sind Oxyazokörper, Oxyketone und Oxychinone näher untersucht worden. Daß sich Oxyazokörper mit Aminosäuren vereinigen lassen, zeigen die folgenden Beispiele[1]):

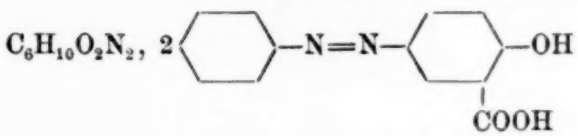


Alle drei Verbindungen sind gut krystallisiert.

Von Vereinigungen der Oxyazokörper mit Sarkosinanhydrid wurden die folgenden beiden untersucht[1]):

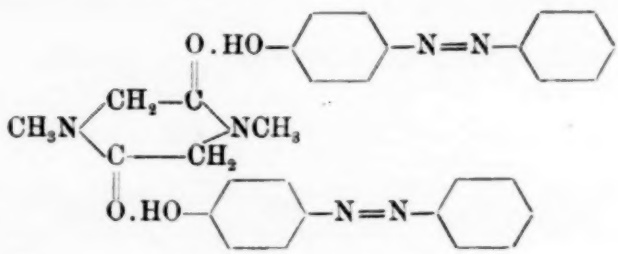


denen sich noch eine Verbindung der Salicylsäurereihe[1]):



anschließt.

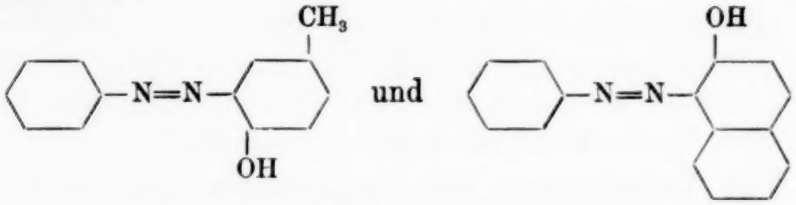
Es unterliegt keinem Zweifel, daß wir unsere Additionsprodukte im Sinne der Formel:



[1]) A.

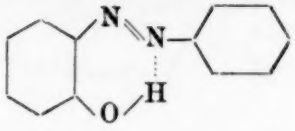
schreiben müssen, da ja den chromophoren Gruppen kein Additionsvermögen für Sarkosinanhydrid zukommt. Daß wir gerade den Hydroxylwasserstoff für die gegenseitige Verknüpfung der Komponenten verantwortlich machen, ist nach dem weiter oben über das Verhalten einfacher Phenole gegen Sarkosinanhydrid Gesagten wohl selbstverständlich. Unterstützt wird diese Auffassung durch das indifferente Verhalten des Methyläthers des p-Oxyazobenzols gegen Sarkosinanhydrid.

Als indifferent gegen Sarkosinanhydrid haben sich auch die ortho-Oxyazokörper erwiesen. So lassen sich die beiden Azofarbstoffe:

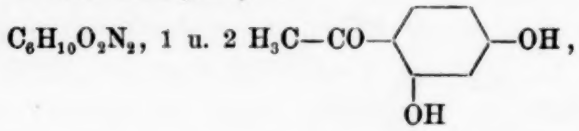


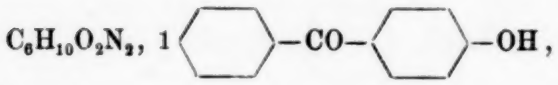
nicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen.[1]) Die betreffenden Auftau–Schmelzdiagramme haben auf den Schmelzkurven weder Knicke noch Maxima.

Die o-Oxyazokörper zeigen also ein ganz analoges Verhalten wie die o-Aminoazokörper. Wir nehmen wiederum an, daß der Mangel an Affinität durch intramolekulare Restaffinitätsabsättigung bedingt wird, etwa im Sinne der Formel:

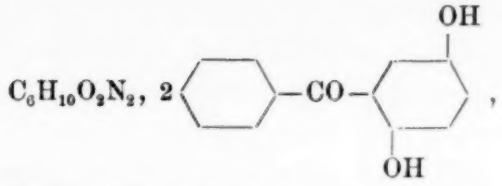


Ebenso wie die Oxyazokörper lassen sich auch die Oxyketone leicht mit Sarkosinanhydrid vereinigen. So konnten wir durch Aufnahme der Auftau–Schmelzdiagramme die folgenden vier Verbindungen[1]):

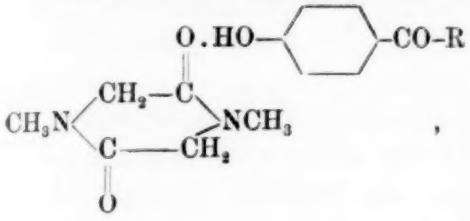




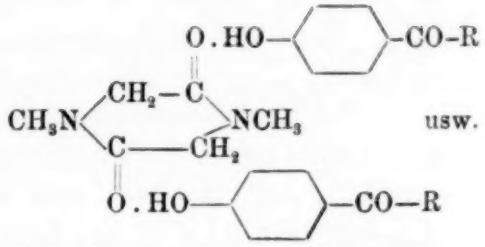
[1]) W.



denen die Konstitutionsformeln:

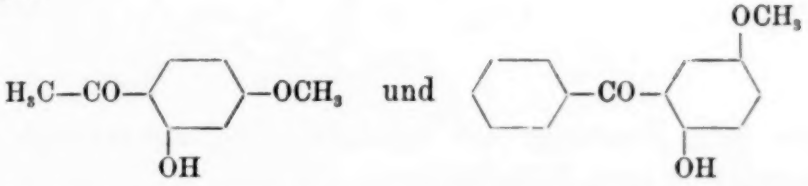


,



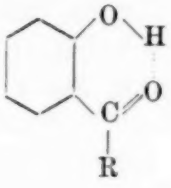
usw.

zukommen, sicherstellen. Daß sich die beiden ortho-Oxyketone



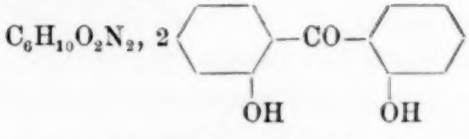
und

nicht mit Sarkosinanhydrid verbinden[1]), steht in Übereinstimmung mit unseren Kenntnissen über das Verhalten der ortho-Oxyazokörper und läßt sich durch die folgende Schreibweise der o-Oxyketone:



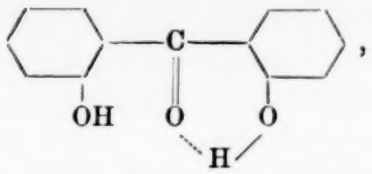
aufs einfachste erklären.

Einen Fall besonderer Art haben wir beim o,o'-Dioxybenzophenon, welches mit Sarkosinanhydrid die gut krystallisierte Molekülverbindung[1]):



gibt, trotzdem nur orthoständige Hydroxyle vorhanden sind. Erteilen wir dem Dioxybenzophenon die Konstitutionsformel:

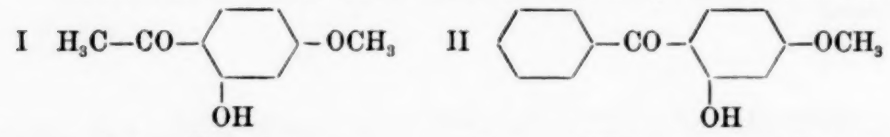
[1]) W.



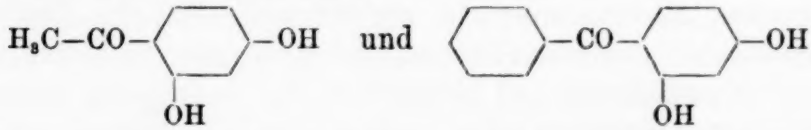
nehmen also an, daß sein Carbonyl nur eine Hydroxylgruppe in Beschlag nimmt, so bleibt das zweite Hydroxyl reaktionsfähig, kann sich also an ein Carbonyl des Sarkosinanhydrids anlagern.

Die Reaktionsträgheit orthoständiger Hydroxyle äußert sich außer gegen Sarkosinanhydrid vor allem auch gegen Ammoniak und Amine, also gegen die basische Gruppe der Aminosäuren.[1])

Weder Päonol (I) noch Benzoylresorcin-p-methyläther (II)

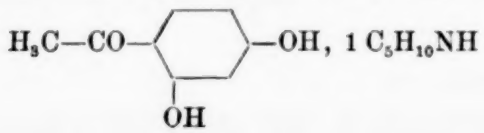


lagern beim Überleiten von trockenem NH_3 Ammoniak an, während sich ihre Grundkörper:



glatt mit Ammoniak vereinigen (am p-ständigen Hydroxyl).

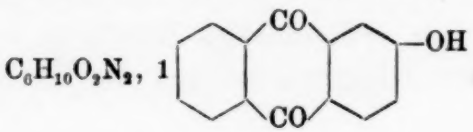
Auch gegen Piperidin ist Päonol ganz indifferent, während Resacetophenon mit Piperidin die Verbindung



gibt.

Den Oxyketonen aufs engste verwandt sind die Oxychinone, von denen wir einige Vertreter der Anthrachinonreihe untersucht haben.

Von den beiden Monooxyanthrachinonen vereinigt sich nur das 2-Oxyanthrachinon mit Sarkosinanhydrid:

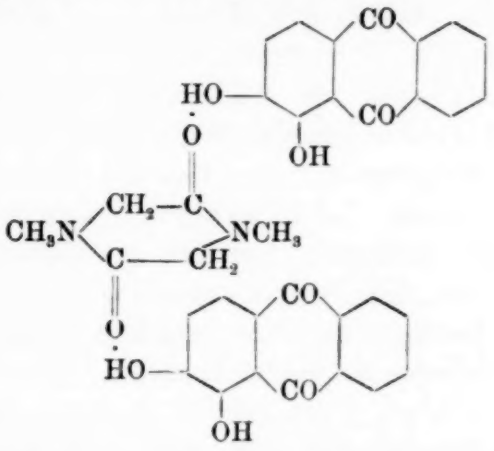


[1]) Q.

während das 1-Oxyanthrachinon, dessen Hydroxyl in ortho-Stellung zum Carbonyl steht, reaktionslos ist.[1])

Indifferent gegen Sarkosinanhydrazid sind auch das Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon) und der Alizarin-β-methyläther, so daß, ebenso wie in der Azo- und Ketoreihe, auch in der Chinonreihe das orthoständige Hydroxyl nur noch geringe Restaffinitätsbeträge besitzt.[1])

Alizarin selbst lagert natürlich Sarkosinanhydrid an, da ja ein β-Hydroxyl vorhanden ist.[1]) Dem Additionsprodukt kommt die folgende Konstitutionsformel zu:



Dem Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Sarkosinanhydrid entspricht im weitgehenden Maße das Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak und Amine.

Pyridin ist direkt ein Reagens auf β-ständige Hydroxyle.[2]) Die Oxyanthrachinone nehmen stets so viele Moleküle Pyridin auf, als β-Hydroxyle vorhanden sind. Besitzt ein Oxyanthrachinon nur α-Hydroxyle, dann scheidet es sich aus seiner Pyridinlösung wieder unverändert aus. So geben 2-Oxyanthrachinon und Alizarin Monopyridinsalze, während 1-Oxyanthrachinon und Chinizarin indifferent gegen Pyridin sind. Daß Naphthazarin kein Pyridin addiert[3]), steht in bester Übereinstimmung mit der von Dimroth[4]) bewiesenen Formel, nach der ein 1,4-Dioxynaphthochinon vorliegt.

---

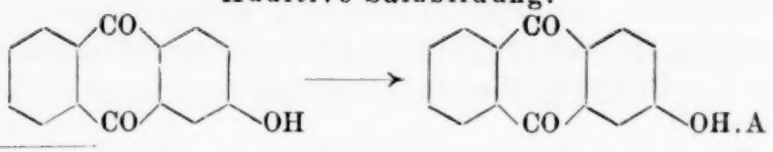
[1]) W.
[2]) P. Pfeiffer, Ann. Chem. **398**, 190 (1913).
[3]) P. Pfeiffer, Ber. **60**, 114 (1927).
[4]) Dimroth u. Ruck, Ann. Chem. **446**, 123 (1926).

Ammoniak[1]) wird zwar sowohl vom 1-Oxyanthrachinon als auch vom 2-Oxyanthrachinon angelagert; während sich aber das Ammoniakat des 2-Oxyanthrachinons im trockenen Luftstrom nicht verändert, verliert das Ammoniakat des 1-Oxyanthrachinons unter diesen Bedingungen schnell seinen gesamten Ammoniakgehalt. Daß sich vom Alizarin ein stabiles, vom Alizarin-β-methyläther aber ein labiles Monoammoniakat ableitet, ist in bester Übereinstimmung mit dem Verhalten der beiden Monooxyanthrachinone. Nur das Chinizarin gibt gegen die Regel ein stabiles Monoammoniakat. Hier scheinen sich die beiden α-Hydroxyle aus noch unbekannten Gründen gegenseitig zu unterstützen.

Piperidin[2]) gibt wie Ammoniak mit 2-Oxyanthrachinon und Alizarin stabile, tieffarbige, salzartige Verbindungen; diese enthalten auf je 1 Mol. des Oxyketons ein Molekül Piperidin. Auch 1-Oxyanthrachinon und Alizarin-β-methyläther addieren Piperidin zu tieffarbigen Verbindungen; diese sind aber, wie zu erwarten, so leicht zersetzlich, daß sie schon beim Aufbewahren auf Ton in kurzer Zeit ihren gesamten Piperidingehalt wieder abgeben. Ein besonderes Verhalten zeigt wiederum Chinizarin; erwärmt man Chinizarin kurze Zeit mit Piperidin, so tritt partielle Substitution ein und es entsteht ein Gemisch verschiedener Substanzen.

Nehmen wir zu dem geschilderten Verhalten der Oxyanthrachinone gegen Sarkosinanhydrid, Pyridin, Ammoniak und Piperidin noch unsere Kenntnisse über die Fähigkeit der Oxyanthrachinone zur inneren Komplexsalzbildung[3]) hinzu, so kommen wir zu dem wichtigen Resultat, daß bei der additiven Salzbildung die β-Hydroxyle den α-Hydroxylen weit überlegen sind, während gerade umgekehrt die innere Komplexsalzbildung (Farblackbildung) eine Funktion der α-Hydroxyle ist:

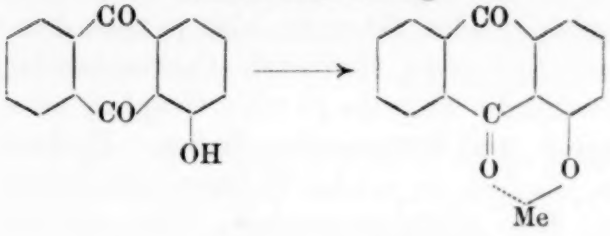
Additive Salzbildung:



[1]) Q.; vgl. hierzu E. Briner u. A. Morf, Helv. chim. acta **11**, 926 (1928). [2]) Q.

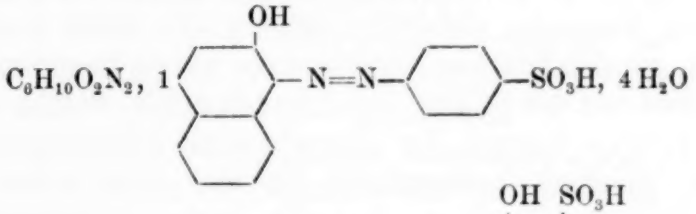
[3]) P. Pfeiffer und Mitarbeiter, Ann. Chem. **398**, 137 (1913); O. Dimroth u. Ruck, a. a. O.

Farblackbildung:

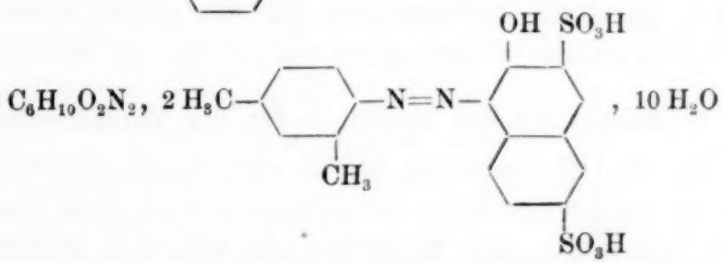


3. Sulfurierte Farbstoffe

Von sulfurierten Azofarbstoffen nahmen wir zu unserer Untersuchung die Farbsäuren des β-Naphtholorange und des Ponçeau-2R. Sie geben mit Sarkosinanhydrid in alkoholischer bzw. wäßriger Lösung die gut krystallisierten und durchaus luftbeständigen Verbindungen [1]):



und



Da in den beiden Farbstoffsäuren die Hydroxyle orthoständig zum Azorest sind, so muß die Verknüpfung der Komponenten durch die Sulfoxyle erfolgen. Diese Verknüpfung ist wegen der stark sauren Natur der Sulfonsäuren sicher eine rein salzartige (heteropolare).

d) Zusammenfassung der Resultate

Die funktionellen Bausteine der Wolle und Seide, also die Aminosäuren und die Säureamide, haben ausgesprochene Affinität zu den Farbstoffen verschiedenster Art, mit denen sie gut charakterisierte Additionsprodukte stöchiometrischer Zusammensetzung geben. In diesen Additionsprodukten wird

[1]) Q.

die gegenseitige Bindung der Komponenten durch die auxochromen (salzbildenden) Gruppen, also je nach dem vorliegenden Fall durch Aminreste, Hydroxyle, Carboxyle oder Sulfoxyle bedingt, während die chromophoren Gruppen keine Affinität zu Aminosäuren und Säureamiden haben. Hydroxyle und Aminreste, die sich in ortho-Stellung zum Chromophor befinden, zeigen kein Additionsvermögen, oder nur ein sehr abgeschwächtes.

Die Vereinigungen der Farbstoffe mit Aminosäuren und Säureamiden stellen alle denkbaren Übergänge zwischen lockeren Molekülverbindungen und stabileren Verbindungen salzartigen Charakters dar. Zu den ersteren gehört z. B. die Vereinigung von Sarkosinanhydrid mit p-Aminoazobenzol, welche in der Schmelzkurve nur durch einen Knick bei etwa 108° und nicht durch ein Maximum charakterisiert ist, also unter Zersetzung schmilzt, zu den letzteren vor allem die Verbindung von Sarkosinanhydrid mit der Säure des Ponçeau-2R, welche sich aus der wäßrigen Lösung der Komponenten krystallinisch ausscheidet, durchaus luftbeständig ist und beim Erhitzen nur den Wassergehalt verliert, ohne sich weiter zu zersetzen.

e) Bedeutung der Resultate für die Färbetheorie

Für die Färbetheorie haben wir durch unsere Modellversuche das wesentliche Resultat erhalten, daß beim Anfärben von Wolle und Seide den chemischen Kräften eine ganz wesentliche Rolle zukommen muß, da ja die funktionellen Bausteine der beiden Fasern ausgesprochene chemische Affinität zu Farbstoffen verschiedenster Art besitzen, eine Affinität, die sich in der Existenz echter chemischer Verbindungen zwischen diesen Bausteinen und zahlreichen Farbstoffen äußert.

Über diese chemischen Kräfte können wir aussagen, daß sie von den auxochromen (salzbildenden) Gruppen der Farbstoffe ausgehen und daß die chromophoren Gruppen für die gegenseitige Bindung von Faser und Farbstoff nicht in Betracht kommen, daß ferner Hydroxyle und Aminogruppen, die in ortho-Stellung zu den chromophoren Gruppen stehen, in ihrer Additionsfähigkeit stark abgeschwächt sind. Ob diese chemischen Kräfte denen normaler Molekülverbindungen ent-

sprechen oder aber mehr oder weniger heteropolarer Natur sind, kann von vornherein nicht gesagt werden; je nach dem vorliegenden System wird bald der eine, bald der andere Fall zutreffen.

Diese chemischen Kräfte werden dann zu echten, stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindungen von Farbstoff und Faser führen, wenn die in Betracht kommenden funktionellen Gruppen der Fasermoleküle sämtlich abgesättigt werden. Beteiligen sich an der gegenseitigen Bindung aber nur die Gruppen der Oberflächenschichten der Fasern, so haben wir es mit sogenannten Adsorptionen zu tun, die sich aber von den eigentlichen chemischen Verbindungen ihrer chemischen Natur nach nicht unterscheiden. Das gleiche gilt für die Lösungszustände, die sich in gewissen Fällen zwischen Farbstoff und Faser ausbilden können; die Kräfte, die dann Farbstoff und Faser zusammenhalten, werden denen lockerer Molekülverbindungen entsprechen.

Um für ein gegebenes System eine Entscheidung zwischen diesen verschiedenen Möglichkeiten treffen zu können, um u. a. auch eine bestimmte Aussage darüber machen zu können, welche salzbildenden Gruppen in erster Linie für die Färbeprozesse in Betracht kommen und welchen von ihnen nur eine sekundäre Bedeutung beizumessen ist, müssen systematische Färbeversuche angestellt werden, wie sie von Kurt H. Meyer[1]) schon mit großem Erfolg begonnen worden sind.

Versuchsteil

a) Versuche mit Carbonsäuren

1. Essigsäure + Azobenzol und Anthrachinon

Azobenzol und Anthrachinon scheiden sich aus einer heißen Lösung in Eisessig beim Auskrystallisieren wieder unverändert aus.

2. Essigsäure + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung der Molekülverbindung löst man 0,3 g Sarkosinanhydrid in wenig warmem Eisessig und läßt langsam

[1]) Kurt H. Meyer u. H. Fikentscher, Melliands Textilberichte von 1926 an.

erkalten. Es scheiden sich dann allmählich große, prismatische Krystalle aus, die im Chlorcalciumexsiccator auf Ton neben Eisessig getrocknet werden.

0,1431 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,0662 g $CH_3.COOH$.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_2H_4O_2$
Ber. $C_2H_4O_2$ 45,80 Gef. $C_2H_4O_2$ 46,26

3. Buttersäure + Azobenzol und Anthrachinon.

Azobenzol und Anthrachinon scheiden sich aus heißer Buttersäure beim Erkalten wieder unverändert aus. Die Schmelzpunkte zeigten keine Änderung. Das aus Buttersäure umkrystallisierte Anthrachinon gab bei 100° keine Gewichtsabnahme.

4. Buttersäure + Sarkosinanhydrid

Die Verbindung wurde durch Krystallisation des Sarkosinanhydrids aus reiner Buttersäure erhalten. Schöne, farblose Krystallnadeln, die auf Ton im Chlorcalciumexsiccator neben Buttersäure getrocknet wurden. Schmelzpunkt unscharf.

0,1521 g Subst.: 12,0 ccm N (21°, 766 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_4H_8O_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 9,23

5. Weinsäure + Sarkosinanhydrid

Löst man Sarkosinanhydrid und Weinsäure im Molekularverhältnis 1 : 1 in Wasser und dampft etwas ein, so scheidet sich primär das Anhydrid aus. Nimmt man aber auf 1 Mol Sarkosinanhydrid 2 Mole Weinsäure (a) oder auf 1 Mol Sarkosinanhydrid 3 Mole Weinsäure (b) und löst in Alkohol, so bilden sich in den Lösungen nach teilweisem Eindampfen unregelmäßig ausgebildete Krystalle, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 156° schmelzen.

a) 0,1150 g Subst.: 6,2 ccm N (20°, 758 mm). — b) 0,1380 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$, $2C_4H_6O_6$ Ber. N 6,34
Gef. a) „ 6,26 b) 6,29

Keine Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 100°.

6. Citronensäure + Sarkosinanhydrid

Wird aus Sarkosinanhydrid und Citronensäure (Molekularverhältnis 1 : 2) in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Erkalten der konzentrierten Lösung scheidet sich das Salz in schönen, kleinen Nadeln aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 179° schmelzen (Salz a). — Entsteht auch bei Anwendung des Molekularverhältnisses 1 : 1 der Komponenten. Schmelzpunkt wiederum 179° (Salz b).

a) 0,1407 g Subst.: 9,8 ccm N (19°, 757 mm). — b) 0,1215 g Subst.: 8,7 ccm N (21°, 761 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_6H_8O_7$ Ber. N 8,39
Gef. a) „ 8,11 b) 8,33

Keine Gewichtsabnahme bei 100°.

7. Benzoesäure + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung der Molekülverbindung 1:2 (S.:B.) schmilzt man 0,1 g Sarkosinanhydrid und 0,2 g Benzoesäure vorsichtig zusammen und löst die erstarrte Schmelze in 2 ccm heißem Alkohol. Die gesuchte Verbindung scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung im geschlossenen Kölbchen ganz allmählich in schön ausgebildeten, farblosen, langen, sternförmig angeordneten Nadeln ab. Waschen der Krystalle mit wenig Alkohol und Trocknen im Vakuum neben A-Kohle. Schmelzpunkt 97,5°.

0,1598 g Subst.: 10,1 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{20}H_{22}O_6N_2$ Ber. N 7,25 Gef. N 7,39

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild VII)

Gewichtsprozente Benzoesäure:

0	20	31	40	46	50	60	70	74	80	90	100
Auftaupunkte:											
145	81	81	81	81	81	81	85	85	85	85	120
Schmelzpunkte:											
146	129	111	92	85	91	96	95	94	106	115	121

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve besitzt ein Temperaturmaximum beim Molekularverhältnis 1 : 2 der

Komponenten; das Temperaturmaximum stimmt mit dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung überein.

Da die Benzoesäure beim Erhitzen leicht sublimiert, so müssen die Schmelzpunkte im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt werden.

8. p-Toluylsäure + Azobenzol

Das angewandte Azobenzol bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 68°. Die reine p-Toluylsäure — lange farblose Nadeln — schmolz bei 178°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild I)

Gewichtsprozente Azobenzol:											
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
Auftaupunkte:											
176	62	62	62	61,5	61,5	61,5	62	61,5	61,5	61	66,5
Schmelzpunkte:											
178	175	171	166,5	160	152	143	133	118	87	66	68

Die nach diesen Daten gezeichnete Kurve gibt keinen Anhaltspunkt für die Existenz einer Molekülverbindung zwischen p-Toluylsäure und Azobenzol.

9. p-Toluylsäure + α-Methoxyanthrachinon

α-Methoxyanthrachinon wurde uns freundlicherweise von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, zur Verfügung gestellt. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert: kleine, grünlich gelbe Nädelchen vom Schmp. 169,5°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild III)

Gewichtsprozente α-Methoxyanthrachinon:										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
176	136,5	136,5	136,5	136,5	136,5	137	136,5	136,5	137	167,5
Schmelzpunkte:										
178	174	169	164	156,5	149,5	141,5	148	155	162	169,5

Die Daten ergeben ein Kurvenbild ohne Maximum. Eine Verbindung der Komponenten läßt sich nicht nachweisen.

10. p-Toluylsäure + p-Acetylbiphenyl

Das Acetylbiphenyl wurde nach Willgerodt[1]) aus Biphenyl, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt, nach Dilthey[2]) durch Wasserdampfdestillation von beigemengtem Biphenyl befreit und durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 121°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild II)

Gewichtsprozente Acetylbiphenyl:										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
176	103,5	103	103	103	103,5	103,5	103,5	103	103	118,5
Schmelzpunkte:										
178	173,5	167,5	161	155	148	138,5	123	108	114	121

Nach diesen Daten geben die Komponenten keine Verbindung miteinander.

11. p-Toluylsäure + Sarkosinanhydrid

Man erhält die Molekülverbindung 1 : 1, wenn man 0,15 g Sarkosinanhydrid und 0,1 g p-Toluylsäure vorsichtig zusammenschmilzt und die erstarrte Masse in 1,5 ccm Alkohol löst. Beim Abkühlen mit Eis scheiden sich dann große, glänzende Blättchen ab, die in Übereinstimmung mit der Maximaltemperatur der Schmelzkurve bei 108° schmelzen. Trocknen der Krystalle auf Ton im Vakuum neben A-Kohle.

0,0382 g Subst.: 8,5 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{14}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 10,07 Gef. N 10,26

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild IX)

Gewichtsprozente p-Toluylsäure:											
0	20	30	35	41	45	50	55	60	70	80	100
Auftaupunkte:											
145	100	100	100	100	100	104	104	104	104	104	175
Schmelzpunkte:											
146	136	127	121	108	105	107	106	123	149	162	178

[1]) Dies Journ. [2] **81**, 394 (1910).
[2]) Dies Journ. [2] **101**, 194 (1921).

Die nach diesen Zahlen gezeichnete Schmelzpunktskurve besitzt ein schwach ausgebildetss Maximum, welches auf die Molekülverbindung 1 : 1 hindeutet.

12. o-Methoxybenzoesäure + Sarkosinanhydrid

Die benutzte o-Methoxybenzoesäure wurde nach Graebe[1]) aus Salicylsäure und Dimethylsulfat dargestellt. Abtrennung der unveränderten Salicylsäure mittels der Calciumsalze. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: Schmp. 98°. Die reine o-Methoxybenzoesäure gibt mit Eisenchlorid keine Rotfärbung.

Das Additionsprodukt 1:2 (S.:M.) erhält man leicht, wenn man 0,07 g Sarkosinanhydrid und 0,14 g Methoxybenzoesäure vorsichtig zusammenschmilzt, die Schmelze nach dem Erkalten in 1,2 ccm heißem Alkohol löst und die Lösung in einem Kölbchen der ruhigen Krystallisation überläßt.[2]) Farblose, durchsichtige, zu Täfelchen angeordnete, gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 91°. Trocknen im Vakuum neben Phosphorpentoxyd.

5,989 mg Subst.: 0,339 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{22}H_{26}O_8N_2$ Ber. N 6,28 Gef. N 6,45

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild VIII)

Gewichtsprozente o-Methoxybenzoesäure:

0	20	31	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	100
Auftaupunkte:														
145	86	86	86	86	86	86	86	86	87	86	86	86	86	95
Schmelzpunkte:														
146	133,5	124	114	107	100	89,5	89	91	92	91	89	90	95	98

Die Schmelzpunktskurve besitzt nach diesen Daten ein Temperaturmaximum beim Molekularverhältnis 1:2 der Komponenten, welches in seiner Höhe dem Schmelzpunkt der isolierten Verbindung entspricht.

13. p-Methoxybenzoesäure + Sarkosinanhydrid

Die aus Alkohol umkrystallisierte p-Methoxybenzoesäure (Anissäure) schmolz bei 182—184°.

---

[1]) A. **139**, 138 (1866); **340**, 210 (1905).

[2]) Nach Liu Wang.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild X)

Gewichtsprozente Anissäure:										
0	20	30	40	44	46	50	60	70	80	100
Auftaupunkte:										
145	110	110	110	110	110	110	110	112	112	182
Schmelzpunkte:										
146,5	134	124	112	112,5	113	115	137	154	166	184

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve besitzt auf einem der beiden Äste einen Knick, der auf die Existenz einer Molekülverbindung hinweist. Alle Versuche, diese Verbindung in reiner Form zu isolieren, waren vergeblich.

14. p-Oxybenzoesäure + Sarkosinanhydrid[1])

Die käufliche p-Oxybenzoesäure wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Säure 210°. 16 Stunden trocknen im Xylolbad.

Molekülverbindung 1:1. Man löst 0,07 g Sarkosinanhydrid und 0,10 g p-Oxybenzoesäure unter Erwärmen in etwa 1 ccm absolutem Alkohol und läßt die Lösung in einem geschlossenen Gefäße langsam erkalten. Die Krystallisation setzt erst nach mehrtägigem Stehen ein. Farblose, durchsichtige, glänzende Prismen, die bei 150° zu schmelzen beginnen, aber erst bei 175,5—176° klar durchgeschmolzen sind. Die Verbindung schmilzt also inhomogen (vgl. auch die Schmelzpunktskurve).

Aus der Mutterlauge scheiden sich in geringer Menge farblose, durchsichtige, dünne Plättchen ab, die bei 187,5 bis 188° schmelzen; hier liegt die Molekülverbindung 1:2 (S.:O.) vor (vgl. weiter unten).

Die erst erwähnten Krystalle wurden vor der Analyse auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,600 mg Subst.: 0,403 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{13}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 10,00 Gef. N 10,13

Molekülverbindung 1:2 (S.:O.). Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man 0,075 g Sarkosinanhydrid, 0,205 g p-Oxybenzoesäure und 2 ccm absoluten Alkohol. Die Kry-

[1]) Versuche von Liu Wang.

stallisation erfolgt sehr langsam. Hat man aber einmal Kryställchen der Verbindung zur Verfügung, so kann man durch Einimpfen die Ausscheidung der Verbindung außerordentlich beschleunigen. Schöne, kompakte Krystalle vom Schmelzpunkt 187,5°. Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum.

5,289 mg Subst.: 0,309 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{20}H_{22}O_8N_2$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,79

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild XI)

Gewichtsprozente p-Oxybenzoesäure:

0 8 15 22 30 40 43 50 60 66 72 80 88 100

Auftaupunkte:

144 128 128,5 128,8 128,8 129 130,5 148 151 152 174 174 174 209

Schmelzpunkte:

146,5 140 134 141 146,5 151 160 175 186 187 185,1 189,5 201 210

Aus diesen Daten ergibt sich eine Schmelzpunktskurve, die auf dem einen Kurvenast einen scharfen Knick, die außerdem aber noch ein ausgesprochenes Temperaturmaximum besitzt. Aus der Lage des Knickpunkts und des Temperaturmaximums einerseits und der Form der Auftaukurve andererseits folgt die Existenz einer inhomogen schmelzenden Verbindung 1:1 und einer homogen schmelzenden Verbindung 1:2. Beide Verbindungen konnten in reiner Form isoliert werden (vgl. weiter oben).

15. Benzoesaures Natrium + Sarkosinanhydrid

Man löst benzoesaures Natrium und Sarkosinanhydrid im Molekularverhältnis 2:1 in Wasser, dampft bis zum Erscheinen der ersten kleinen Kryställchen ein und läßt zur weiteren Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Trocknen über Chlorcalcium. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt (Verbindung a).

Nimmt man die Komponenten im umgekehrten Molekularverhältnis, so entsteht wiederum die Verbindung 2:1, allerdings in nicht ganz so reinem Zustande wie nach dem ersten Verfahren (Verbindung b).

a) 0,1211 g Subst.: 0,0402 g Na_2SO_4 (Abrauchen mit H_2SO_4). — 0,1546 g Subst.: 8,5 ccm N (17°, 766 mm). — b) 0,1002 g Subst.: 0,0324 g Na_2SO_4.

$2C_6H_5CO_2Na$, $C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. Na 10,69 N 6,51
Gef. a) „ 10,75 b) 10,47 „ 6,72

Beim Erhitzen auf 140° keine Gewichtsabnahme.

16. p-Toluylsaures Natrium + Sarkosinanhydrid

Die Verbindung 2:1 wird in kleinen Kryställchen erhalten, wenn man p-toluylsaures Natrium und Sarkosinanhydrid im Molekularverhältnis 2:1 in Wasser löst und die Lösung weitgehend eindampft. Keine Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 120°.

0,0900 g Subst.: 0,0282 g Na_2SO_4 (Abrauchen mit H_2SO_4). — 0,1353 g Subst.: 7,0 ccm N (18°, 769 mm).

$2CH_3.C_6H_4.CO_2Na$, $C_6H_{10}O_2N_2$ Ber. Na 10,04 N 6,11
Gef. „ 10,15 „ 6,14

17. p-Nitrobenzoesaures Natrium + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung der Verbindung aus p-nitrobenzoesaurem Natrium und Sarkosinanhydrid löst man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:2 in wenig Alkohol. Beim Erkalten der konzentrierten warmen Lösung scheiden sich schwachgelbliche Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Die beiden Natriumbestimmungen beziehen sich auf zwei verschiedene Substanzproben.

a) 0,0690 g Subst.: 0,0132 g Na_2SO_4. — 0,1105 g Subst.: 10,8 ccm N (21°, 757 mm). — b) 0,0886 g Subst.: 0,0166 g Na_2SO_4.

$NO_2.C_6H_4.CO_2Na$, $C_6H_{10}O_2N_2$, C_2H_5OH.
Ber. Na 6,10 N 11,14
Gef. a) „ 6,19 b) 6,07 „ 11,31

Beim Erhitzen der Substanz im Ölbad auf etwa 100 bis 130° destillierte eine farblose Flüssigkeit über, die durch Tetramethyldiaminodibenzalaceton orangerot gefärbt wurde, also aus Alkohol bestand.

b) Versuche mit Sulfonsäuren

1. p-Kresolmethyläther-sulfonsäure+Sarkosinanhydrid

Zur Sulfurierung des p-Kresolmethyläthers versetzt man die Substanz mit 120 % der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt das Gemisch $^1/_2$ Stunde auf

dem Wasserbad, läßt es 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gibt den entstandenen Krystallbrei vorsichtig in eisgekühltes Wasser. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung scheidet sich die Sulfonsäure in farblosen Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 108°.

Die Verbindung 1 : 1 der Sulfonsäure mit Sarkosinanhydrid wird erhalten, wenn man die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 1 in wenig Wasser löst uud die Lösung weitgehend eindampft; es scheiden sich dann nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus, die bereits über Chlorcalcium einen Teil ihres Wassergehalts verlieren. Sie schmelzen nach dem Trocknen bei 101°. Die ursprüngliche Verbindung ist schon bei 62° durchgeschmolzen.

Wasserhaltiges Salz.

0,1241 g lufttrockene Subst. verloren über P_2O_5 und dann bei 75° 0,0294 g H_2O. — 0,1451 g lufttrockene Subst. gaben 8,0 ccm N (20°, 755 mm).

$(C_5H_9O).SO_3H$, $C_6H_{10}O_2N_2$, $6H_2O$	Ber.	N 6,19	H_2O	23,90
	Gef.	„ 6,30	„	23,69

Wasserfreies Salz.

0,1354 g Subst.: 0,0944 g $BaSO_4$.

Ber. S 9,32 Gef. S 9,58

Wird das Molekularverhältnis 1 : 1 der Komponenten beibehalten, aber Alkohol statt Wasser als Lösungsmittel gewählt, so erhält man wiederum das Salz 1 : 1 in Form kleiner Nadeln, die aber einen etwas geringeren Wassergehalt besitzen.

Wasserhaltiges Salz.

0,1170 g lufttrockene Subst. verloren über P_2O_5 und dann bei 75° 0,0243 g H_2O. — 0,1226 g lufttrockene Subst. gaben 6,7 ccm N (24°, 756 mm).

$(C_5H_9O).SO_3H$, $C_6H_{10}O_2N_2$, $5H_2O$	Ber.	N 6,45	H_2O	20,74
	Gef.	„ 6,25	„	20,77

Wasserfreies Salz.

0,1702 g Subst.: 0,1146 g $BaSO_4$.

Ber. S 9,32 Gef. S 9,25

Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß das durch Krystallisation aus Alkohol erhaltene Salz wasserhaltig und nicht alkoholhaltig war.

Wird das Molekularverhältnis der Komponenten gleich 2:1 gewählt und die Krystallisation aus wäßriger Lösung vorgenommen, so wird ein wasserhaltiges Salz erhalten, das bei 78° schmilzt und nach dem Verhältnis 2:1 zusammengesetzt ist. Trocknen des Salzes über Chlorcalcium.

0,2151 g Subst. verloren bei 75—100° 0,0351 g H_2O. — 0,1000 g Subst. gaben 3,8 ccm N (24°, 754 mm). — 0,1700 g Subst. 0,1195 g $BaSO_4$.

$2(C_8H_9O).SO_3H$, $C_6H_{10}O_2N_2$, $6H_2O$.

Ber.	N 4,28	S 9,80	H_2O 16,52
Gef.	„ 4,33	„ 9,66	„ 16,32

2. β-Naphthalinsulfonsäure + Glykokoll

Die durch Sulfurierung des Naphthalins bei 160° dargestellte β-Naphthalinsulfonsäure lag als Trihydrat vor. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 83°.

Zur Darstellung des Salzes löst man die Komponenten β-Naphthalinsulfonsäure und Glykokoll im Molekularverhältnis 2:1 in wenig Wasser und läßt zur Krystallisation stehen. Es scheiden sich dann kleine, farblose Nadeln aus, die bei 193° schmelzen. Beim Erhitzen des über Chlorcalcium getrockneten Produktes auf 130° fand keine Gewichtsabnahme statt.

0,1056 g Subst.: 4,4 ccm N (26°, 767 mm). — 0,1354 g Subst. 0,1130 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_7.SO_3H$, $NH_2.CH_2.COOH$ Ber. N 4,95 S 11,31
Gef. „ 4,80 „ 11,46

3. β-Naphthalinsulfonsäure + Sarkosin

Man erhält das Naphthalinsulfonat des Sarkosins, wenn man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in Wasser löst und die wäßrige Lösung stehen läßt. Kleine, silberglänzende Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 186° schmelzen (Salz a). Das gleiche Produkt wird in weniger reiner Form erhalten, wenn man Sulfonsäure und Sarkosin im Molekularverhältnis 2:1 anwendet. Schmelzpunkt wiederum 186° (Salz b).

a) 0,1252 g Subst.: 4,95 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1646 g Subst.: 0,1277 g $BaSO_4$. — b) 0,1062 g Subst.: 4,1 ccm N (28°, 760 mm).

$C_{10}H_7.SO_3H$, $CH_3.NH.CH_2.COOH$

Ber.	N 4,71		S 10,76
Gef. a)	„ 4,54	b) 4,38	„ 10,66

Eine Wasserabgabe trat beim Erhitzen des Salzes auf 145° nicht ein.

4. β-Naphthalinsulfonsäure + Glycylglycin

Zur Darstellung der Verbindung löst man β-Naphthalinsulfonsäure und Glycylglycin im Molekularverhältnis 1 : 1 in wenig Wasser und dampft die Lösung etwas ein (Salz a). Läßt sich durch Auskochen mit Alkohol reinigen und schmilzt nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 225° (Salz b). Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 2 : 1, so entsteht die gleiche Verbindung (Salz c). Beim Erhitzen auf 140° keine Gewichtsabnahme.

a) 0,1126 g Subst.: 7,6 ccm N (17°, 762 mm). — 0,1284 g Subst.: 0,0871 g $BaSO_4$. — b) 4,0 mg Subst.: 0,280 ccm N (19°, 752 mm). — c) 0,1067 g Subst.: 7,2 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{10}H_7.SO_3H$, $H_2N.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$

Ber.	N 8,24			S 9,43
Gef. a)	„ 7,97	b) 8,10	c) 7,88	„ 9,32

Um nachzuweisen, daß dem Naphthalinsulfonat unverändertes Glycylglycin zugrunde liegt, wurde das Salz in wenig Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und im Laufe einer halben Stunde unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt. Nach dem Ansäuern schieden sich bald dünne Nadeln aus, die abfiltriert, gut mit Äther gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 207°. Eine Mischprobe mit Benzoylglycylglycin vom Schmp. 207° zeigte keine Depression.

5. β-Naphthalinsulfonsäure + Sarkosinanhydrid

Zwischen β-Naphthalinsulfonsäure und Sarkosinanhydrid existieren 2 Verbindungen, eine mit dem Molekularverhältnis 1:1 (Salz a) und eine zweite mit dem Molekularverhältnis 2:1 der Komponenten (Salz b).

Salz a. Zur Darstellung dieses Salzes löst man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser. Nach einiger Zeit krystallisieren aus der konz. Lösung farblose Nadeln aus, die lufttrocken bei 65° feucht werden und bei 110° durchgeschmolzen sind. Zu den Analysen wurde die lufttrockene Substanz verwandt.

0,0986 g Subst. verloren bei 50—90° 0,0093 g H_2O. — 0,1446 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 756 mm). — 0,1463 g Subst.: 0,0878 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_7.SO_3H$, $C_6H_{10}O_2N_2$, $2H_2O$	Ber.	N 7,25	S 8,30	H_2O 9,33
	Gef.	„ 7,15	„ 8,24	„ 9,43

Salz b. Dieses Salz wird aus einer alkoholischen Lösung der Komponenten (Molekularverhältnis 2:1) erhalten. Kleine Nadeln, die lufttrocken bei 200° schmelzen.

Lufttrockenes Salz:

0,1718 g Subst. verloren bei 140° 0,0028 g H_2O. — 0,1130 g Subst.: 4,6 ccm N (18°, 754 mm).

$2C_{10}H_7.SO_3H$, $C_6H_{10}O_2N_2$, $\frac{1}{2}H_2O$	Ber.	N 4,94	H_2O 1,59
	Gef.	„ 4,74	„ 1,63

Wasserfreies Salz.

0,1612 g Subst.: 0,1424 g $BaSO_4$.

Ber. S 11,49	Gef. 11,70

Zum Nachweis, daß Sarkosinanhydrid bei der Darstellung der beiden Salze nicht aufgespalten wird, löst man die Salze in wenig Wasser, neutralisiert vorsichtig mit Sodalösung, läßt das Wasser im Vakuum über Phosphorpentoxyd verdunsten und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Dann dampft man das alkoholische Filtrat zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in absolutem Alkohol, filtriert und engt zur Krystallisation ein. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 144—145°, bestanden also aus Sarkosinanhydrid, dessen Schmelzpunkt in reinem Zustand bei 146,5° liegt.

6. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Glykokoll

Die 2,6-Naphtholsulfonsäure wurde uns in dankenswerter Weise von der J. G. Farbenindustrie, A.-G., Werk Leverkusen zur Verfügung gestellt. Zur Darstellung des gesuchten Salzes

löst man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser und läßt zur Krystallisation stehen. Silberglänzende Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 238° schmelzen. Beim Erhitzen auf 130° keine Gewichtsabnahme.

0,1052 g Subst.: 4,2 ccm N (26°, 763 mm). — 0,1318 g Subst.: 0,1022 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6(OH)SO_3H$, $H_2N.CH_2.COOH$ Ber. N 4,68 S 10,71
Gef. „ 4,58 „ 10,65

7. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Sarkosin

Darstellung der Verbindung aus wäßriger Lösung; Molekularverhältnis der Komponenten 1:1. Unregelmäßig ausgebildete Prismen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium unter Rotfärbung bei 205—210° schmelzen. Die analysierten Substanzproben a und b rühren von zwei verschiedenen Darstellungen her.

a) 0,1392 g Subst.: 4,1 ccm N (17°, 762 mm). — 0,1483 g Subst.: 0,1176 g $BaSO_4$. — 0,1007 g Subst. verloren bei 145° 0,0019 g an Gewicht. — b) 0,0820 g Subst.: 2,3 ccm N (17°, 759 mm).

$3\,C_{10}H_6(OH)SO_3H$, $2\,CH_3.NH.CH_2.COOH$, $1\,H_2O$
Ber. N 3,23 S 11,08 H_2O 2,07
Gef. a) „ 3,48 b) 3,30 „ 10,89 „ 1,89

8. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Glycylglycin

Man löst 2,6-Naphtholsulfonsäure und Glycylglycin im Molekularverhältnis 1:1 in wenig Wasser und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Kleine, farblose Blättchen, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium unter Rotfärbung bei 231° schmelzen (Salz a). Wendet man die Komponenten im Molekularverhältnis 2:1 an, so erhält man ein bei 218° schmelzendes Salz, das durch etwas Naphtholsulfonsäure verunreinigt ist (Salz b).

a) 0,1026 g Subst.: 6,7 ccm N (20°, 752 mm). — 0,1276 g Subst.: 0,0812 g $BaSO_4$. — 0,0932 g Subst. verloren bei 145° 0,0016 g H_2O. — b) 0,1253 g Subst.: 7,9 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_6(OH)SO_3H$, $NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$, $^1/_3\,H_2O$
Ber. N 7,74 S 8,85 H_2O 1,66
Gef. a) „ 7,53 b) 7,32 „ 8,74 „ 1,72

9. 2,6-Naphtholsulfonsäure + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung einer einheitlichen Verbindung zwischen den beiden Komponenten muß man das Molekularverhältnis = 1:2 wählen. Als Lösungsmittel dient zweckmäßig Alkohol. Aus der konz. Lösung krystallisieren langsam kleine, haardünne Nädelchen aus, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium silberglänzend sind. Sie schmelzen unter hartnäckiger Zurückhaltung von kleinen Bläschen bei 78°. Nimmt man die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 oder 1:3, so krystallisieren Gemische aus.

0,0700 g Subst. verloren bei 50—65° 0,0045 g an Gewicht (über P_2O_5 kein Gewichtsverlust). — 0,1012 g Subst.: 9,25 ccm N (24°, 761 mm). — 0,0984 g Subst.: 0,0413 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6(OH)SO_3H$, $2C_6H_{10}O_2N_2$, $2H_2O$

Ber.	N 10,29	S 5,88	H_2O 6,62
Gef.	„ 10,52	„ 5,77	„ 6,43

10. Säure des β-Naphtholorange + Sarkosinanhydrid

β-Naphtholorange selbst wurde durch Kuppelung von diazotiertem sulfanilsaurem Natrium mit β-Naphthol erhalten.[1]) Zur Darstellung der freien Säure[2]) wurde der Farbstoff in heißem Wasser gelöst und zur Lösung ein reichlicher Überschuß von konz. Salzsäure gegeben. Die voluminöse Ausscheidung wurde abgenutscht, in Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und durch allmähliches Zufließenlassen von konz. Salzsäure die Farbsäure wieder ausgefällt; dieser Reinigungsprozeß wurde mindestens noch einmal wiederholt. Mikrokrystalline Nadeln, die beim Trocknen bei 100° grünen Oberflächenglanz annehmen. Die freie Säure (nicht Abpressen auf Ton!) enthielt nur 0,23% Asche.

Man erhält das gewünschte Salz des Sarkosinanhydrids in drusenförmig zusammengewachsenen, orangeroten Prismen, wenn man 0,33 g Säure und 0,14 g Sarkosinanhydrid (Molekularverhältnis 1:1) in 4 ccm Alkohol löst, die Lösung etwas eindampft und dann kurze Zeit stehen läßt. Trocknen der Substanz auf Filtrierpapier über Chlorcalcium. Gibt man die

[1]) P. Griess, Ber. 11, 2191 (1878).
[2]) Vgl. A. W. Hofmann, Ber. 10, 1378 (1877).

Komponenten im Molekularverhältnis 2:1 in alkoholischer Lösung zusammen, so kommt zunächst die relativ schwer lösliche Farbstoffsäure zur Abscheidung. Nimmt man aber die Komponenten im Molekularverhältnis 1:2, so erhält man ein Gemisch von Salz und freiem Sarkosinanhydrid.

0,1468 g Subst. verloren bei 85—120° 0,0194 g H_2O. — 0,1094 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 761 mm). — 0,1382 g Subst.: 0,0614 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.SO_3H$, $C_6H_{10}O_2N_2$, $4H_2O$

Ber.	N 10,33	S 5,91	H_2O 13,29
Gef.	„ 10,41	„ 6,10	„ 13,21

11. Säure des Ponçeau 2R + Sarkosinanhydrid

Das Ponçeau 2R[1]) wurde durch Kuppelung von diazotiertem m-Xylidin mit R-Salz erhalten. Darstellung der freien Säure wie beim β-Naphtholorange. Dunkelrote Nadeln, die bei 100° getrocknet wurden. Der Aschegehalt der freien Säure betrug 0,15%.

Zur Darstellung des gesuchten Salzes gibt man die Lösung von 0,21 g Säure zur wäßrigen Lösung von 0,14 g Sarkosinanhydrid (Molekularverhältnis 1:2) und dampft im Vakuum über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es scheiden sich dann aus der konz. Lösung schöne, dunkelrote Nadeln aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Nimmt man das Molekularverhältnis 1:1 oder 1:3, so erhält man keine brauchbaren Resultate, da dann die Krystallisation erst bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels einsetzt.

0,1079 g Subst.: 9,0 ccm N (27°, 766 mm). — 0,1406 g Subst. verloren bei 90—110° 0,0168 g an Gewicht. — 0,1669 g Subst.: 0,1041 g $BaSO_4$.

$2\,C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2.N_2.C_6H_3(CH_3)_2$, $3\,C_6H_{10}O_2N_2$, $10\,H_2O$

Ber.	N 9,47	S 8,67	H_2O 12,18
Gef.	„ 9,55	„ 8,57	„ 11,85

c) Versuche mit Ammoniak

1. Ammoniak + Azobenzol und Anthrachinon

Nach vierstündigem Überleiten von trockenem Ammoniak hatte weder Azobenzol noch Anthrachinon Ammoniak aufgenommen.

---

[1]) „Friedländer", I, 378.

2. Ammoniak + Resazetophenon

Bei neunstündigem Überleiten vom Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) nahm das Keton (Schmp. 143°) ein halbes Molekül Ammoniak auf; das addierte Ammoniak ließ sich durch vierstündiges Überleiten von trockener Luft nicht wieder verdrängen.

0,1324 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0071 g NH_3 auf.
Ber. für die Aufn. von $^1/_2$ Mol. NH_3: 5,60 Gef. 5,36

3. Ammoniak + Päonol.

Nach vierstündigem Überleiten vom Ammoniak über Päonol (Schmp. 51°) war keine Ammoniakaufnahme festzustellen.

4. Ammoniak + Benzoylresorcin

Benzoylresorcin, erhalten durch Zusammenschmelzen von Resorcin, Benzoesäure und Chlorzink, krystallisierte aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmp. 143,5°. — Bei 12stündigem Überleiten von Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) wurden vom Benzoylresorcin etwas mehr als 1 Molekül Ammoniak aufgenommen.

0,1644 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0156 g NH_3 auf.
Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH_3 7,94 Gef. 9,50

Nach 10stündigem Überleiten von Luft über die Ammoniakverbindung war ein Gewichtsverlust von 0,0028 g NH_3 eingetreten. Die NH_3-Aufnahme betrug dann noch 7,79 %: es lag also reines Monoammoniakat vor.

5. Ammoniak + Benzoylresorcin-p-methyläther

Nach 6stündigem Überleiten von Ammoniak über den Benzoylresorcinmethyläther (Schmp. 66°) war noch kein Ammoniak addiert.

6. Ammoniak + 1-Oxyanthrachinon

1-Oxyanthrachinon wurde uns von der J. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, zur Verfügung gestellt. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 195,5°. Nach 8stündigem Überleiten von Ammoniak über

1-Oxyanthrachinon war Gewichtskonstanz erzielt. Die Farbe der Substanz war dann von gelb nach rot umgeschlagen.

0,1380 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0103 g NH_3 auf.
Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH_3 7,60 Gef. 7,46

Als vier Stunden lang trockene Luft über die Ammoniakverbindung geleitet worden war, war die Substanz wieder gelb gefärbt und das Gewicht der Einwage wieder erreicht. 1-Oxyanthrachinon gibt also nur eine sehr lockere Ammoniakverbindung.

7. Ammoniak + 2-Oxyanthrachinon.

Das 2-Oxyanthrachinon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 302°. — Bei 7 stündigem Überleiten von Ammoniak (bis zur Gewichtskonstanz) nahm 2-Oxyanthrachinon 1 Mol. Ammoniak auf, wobei die Farbe der Substanz von Gelbgrün nach Rotbraun umschlug.

0,1128 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0085 g NH_3 auf.
Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH_3 7,60 Gef. 7,54

Beim Überleiten von trockener Luft über die Ammoniakverbindung trat kein Ammoniakverlust ein. Auch blieb die rotbraune Farbe erhalten.

7. Ammoniak + Alizarin

Bei 9 stündigem Überleiten von Ammoniak nahm Alizarin 1 Mol. Ammoniak auf. Die Substanz färbte sich dabei dunkelviolett. Diese dunkelviolette Farbe änderte sich nicht, als über die Ammoniakverbindung 3 Stunden lang trockene Luft geleitet wurde; es trat auch kein Ammoniakverlust ein.

0,1346 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0096 g NH_3 auf.
Ber. für die Aufnahme von 1 Mol. NH_3 7,10 Gef. 7,13

9. Ammoniak + Alizarin-β-methyläther

Darstellung des Methyläthers nach Graebe[1]) durch Methylieren von Alizarin mit Dimethylsulfat. Aus Alkohol umkrystallisiert: Orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 226°.

[1]) Ann. Chem. 318, 369 (1901).

Die Verbindung nahm unter Änderung der Farbe von Orangegelb nach Purpurrot in 9 Stunden (bis zur Gewichtskonstanz) 1 Mol. Ammoniak auf. Beim Überleiten von trockener Luft wurde das angelagerte Ammoniak wieder abgespalten, wobei sich die Substanz wieder orangegelb färbte.

0,1340 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0091 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH_3 6,70 Gef. 6,79

10. Ammoniak + Chinizarin

Das rohe Chinizarin wurde sublimiert und dann aus Xylol umkrystallisiert. Lange, rote Nadeln vom Schmp. 194°.

Die Aufnahme von Ammoniak erfolgte sehr langsam; erst nach 48 Stunden war Gewichtskonstanz erreicht. Die Farbe der Substanz war dann dunkelviolett geworden; beim nachfolgenden Überleiten von trockner Luft trat kein Gewichtsverlust ein. Als die Ammoniakverbindung in Wasser aufgeschlämmt wurde, färbte sie sich langsam wieder rot; es bildete sich so stickstofffreies Chininzarin vom Schmp. 194° zurück.

0,2014 g Subst. nahmen bis zur Gewichtskonstanz 0,0142 g NH_3 auf.

Ber. für die Aufn. von 1 Mol. NH_3 7,10 Gef. 7,05

d) Versuche mit Aminen

1. Piperidin + Azobenzol, Anthrachinon und Päonol

Azobenzol (Schmp. 68°) krystallisiert aus Piperidin wieder unverändert aus. Das Gleiche gilt für Benzol-azo-p-kresol und 2-Oxybenzol-azo-naphthalin.

Anthrachinon löst sich schwer in Piperidin. Aus der heiß filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten schwach gelbgrün gefärbte Nadeln aus, die wie Anthrachinon bei 285° schmelzen. Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° zeigen sie keine Gewichtsabnahme.

Beim Umkrystallisieren des Päonols aus Piperidin scheiden sich farblose Nadeln aus, die wie das Ausgangsprodukt bei 51° schmelzen. Sie bestehen also aus unverändertem Päonol.

2. Piperidin + Resacetophenon

Aus der Lösung des Resacetophenons in Piperidin krystallisieren beim Stehen kleine, farblose Blättchen aus, die nach der Analyse auf 1 Mol. Resacetophenon 1 Mol. Piperidin enthalten.

0,1134 g Subst.: 5,7 ccm N (21°, 745 mm).

$C_8H_8O_3$, $C_5H_{11}N$ Ber. N 5,91 Gef. 5,72

3. Piperidin + 1-Oxyanthrachinon

1-Oxyanthrachinon löst sich mit roter Farbe in Piperidin. Aus der Lösung scheiden sich allmählich rote Krystalle aus, welche beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bald wieder ihre ursprüngliche gelbe Farbe annehmen und dann wie das Ausgangsprodukt bei 195° schmelzen. Es existiert also eine lockere, salzartige Molekülverbindung zwischen 1-Oxyanthrachinon und Piperidin, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Analyse bringen läßt.

4. Piperidin + 2-Oxyanthrachinon

Die Lösung des 2-Oxyanthrachinons in Piperidin ist rotbraun gefärbt. Die Krystallisation der Lösung setzt recht langsam ein; ganz allmählich scheiden sich kleine, rotbraune Nadeln aus, die für weitere Versuche als Impfmaterial verwendet werden können. Beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd zersetzt sich das Salz allmählich, so daß die Stickstoffbestimmungen etwas zu niedrige Werte geben. Löst man das Salz in wenig Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das gelbgrüne, freie 2-Oxyanthrachinon (Schmp. 302°) unverändert wieder aus.

0,1073 g Subst.: 3,4 ccm N (19°, 762 mm). — 0,0876 g Subst.: 2,6 ccm N (26°, 765 mm).

$C_{14}H_8O_3$, $C_5H_{11}N$ Ber. N 4,53 Gef. 3,71; 3,45

5. Piperidin + Alizarin

Alizarin löst sich in warmem Piperidin mit dunkelvioletter Farbe. Beim Erkalten scheiden sich kleine, dunkelviolette Nadeln aus, die über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Auf Zugabe von Salzsäure zur wäßrigen Lösung bildet sich freies Alizarin zurück.

0,1192 g Subst.: 4,4 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{14}H_8O_4$, $C_5H_{11}N$ Ber. N 4,31 Gef. 4,35

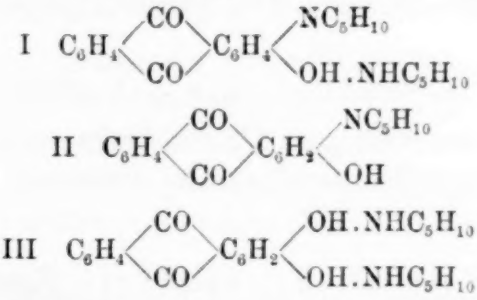
6. Piperidin + Alizarin-β-methyläther

Alizarin-β-methyläther löst sich in Piperidin mit roter Farbe. Aus der Lösung scheiden sich allmählich rote Krystalle aus, die aber beim Trocknen über Phosphorpentoxyd wieder gelb werden und so in das Ausgangsprodukt zurückgehen. Das Piperidinsalz des Alizarin-β-methyläthers ist also außerordentlich leicht zersetzlich.

7. Piperidin + Chinizarin

Chinizarin löst sich in warmem Piperidin mit tiefvioletter Farbe. Aus der Lösung krystallisieren ganz allmählich kleine, fast schwarze Krystalle aus, die, über Phosphorpentoxyd getrocknet, bei etwa 181° schmelzen. Sie lösen sich, im Gegensatz zu den übrigen Piperidinverbindungen, nicht in Wasser; auch wird durch verdünnte Salzsäure kein Chinizarin zurückgebildet. Dieses Verhalten läßt im Zusammenhang mit den Analysenresultaten darauf schließen, daß ein Ersatz von OH durch NC_5H_{10} stattgefunden hat. Mit dieser Annahme stimmen auch die Angaben in einem Patent von Fr. Bayer & Co. überein.[1])

Wahrscheinlich entsteht im wesentlichen die Verbindung I, die aber mit den Verbindungen II und III verunreinigt ist.



Die Stickstoffbestimmungen zweier verschiedener Substanzproben gaben folgende Werte:

0,1276 g Subst.: 6,3 ccm N (18°, 759 mm). — 0,1296 g Subst.: 7,0 ccm N (19°, 766 mm).

Gef. N 5,78, 6,36

[1]) Chem. Zentralbl. **1902**, 1372, 1373.

Für eine Verbindung der Formel I würde sich der Stickstoffwert zu 7,14 % berechnen.

Wird die Substanz auf 110° erhitzt, so verliert sie ihre Krystallstruktur und ihre blauschwarze Farbe, die in ein rötliches Schwarz übergeht; gleichzeitig wird etwas mehr als 1 Mol. Piperidin abgegeben (Ber. 21,70, gef. 24,91 % Pip.).

Der Stickstoffgehalt des erhitzten Produktes ist etwas geringer als der für eine Verbindung der Formel II berechnete.

0,0960 g Subst.: 3,2 ccm N (18°, 759 mm).

Ber. N 4,56 Gef. 3,91

8. Anilin + Sarkosinanhydrid

Aus einer warmen konz. Lösung von Sarkosinanhydrid in Anilin scheiden sich allmählich beim Erkalten farblose Nadeln aus, in denen die Verbindung 1 : 1 vorliegt. Im Vakuum über Chlorcalcium geht die Verbindung unter Anilinabgabe nach und nach wieder in Sarkosinanhydrid über.

0,1681 g Subst. zeigten bei 115—120° eine Gewichtsabnahme von 0,0672 g.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $C_6H_5.NH_2$ Ber. 39,58 Gef. 39,98 Anilin.

9. Dimethylanilin + Sarkosinanhydrid

Sarkosinanhydrid krystallisiert aus Dimethylanilin wieder unverändert aus. Schmelzpunkt des auskrystallisierten Produktes 145°. Schmelzpunkt des reinen Sarkosinanhydrids 146,5°.

10. β-Naphthylamin + Azobenzol

Das reine, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte β-Naphthylamin bildet perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 111,5°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild IV)

Gewichtsprozente Azobenzol:										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
109,5	58	58	58	58	58	57,5	57,5	57	57,5	66,5
Schmelzpunkte:										
111,5	107	103,5	99,5	93	88	81	73	61	66,5	68

Die beiden Komponenten geben also keine Verbindung miteinander.

11. β-Naphthylamin + p-Acetylbiphenyl

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild V)

Gewichtsprozente Acetylbiphenyl:

0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
109,5	76	76	75,5	75,5	75	75,5	76	76	76	118,5
Schmelzpunkte:										
111,5	107	103	96	89,5	82	86	96,5	107	113,5	121

Das entsprechende Kurvenbild ist typisch für ein Konglomeratsystem; eine Verbindung tritt also nicht auf.

12. β-Naphthylamin + 1-Methoxyanthrachinon

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild VI)

Gewichtsprozente α-Methoxyanthrachinon:

0	10	20	30	40	50	60	70	77	80	85	90	100
Auftaupunkte:												
109,5	99,5	99	100	100	99,5	100	100,5	143	146	145	146	167,5
Schmelzpunkte:												
111,5	106	102,5	118,5	131	141	146	150	151	151	152,5	160	169,5

Diese Daten ergeben ein Kurvenbild mit einem deutlichen Maximum bei dem Molekularverhältnis 1 : 2 der Komponenten. Auf die Existenz einer Verbindung deutet schon die Tatsache hin, daß beim Verreiben des farblosen β-Naphthylamins mit dem grüngelben 1-Methoxyanthrachinon eine orangerote Farbe auftritt.

In reinem Zustande erhält man die Verbindung 1 : 2, wenn man eine Lösung von 0,14 g β-Naphthylamin und 0,5 g 1-Methoxyanthrachinon in Benzol zur Krystallisation stehen läßt. Ausscheidung kleiner, orangeroter Krystalle, die über Chlorcalcium getrocknet werden.

0,1358 g Subst.: 2,65 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{10}H_7NH_2, 2C_{15}H_{10}O_2$ Ber. 2,26 Gef. 2,27

13. 6-Amino-3,4'-dimethyl-azobenzol + Sarkosinanhydrid

Zur Darstellung des Azokörpers wurde zunächst aus p-Toluidin und salpetriger Säure Dimethyl-diazoaminobenzol hergestellt und dieses dann mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin zum Azokörper umgelagert.[1]) Aus Alkohol umkrystallisiert: Orangerote Nadeln vom Schmp. 118,5°.

Daten zur Auftau–Schmelzkurve (Kurvenbild XII)

Gewichtsprozente Amino-dimethyl-azobenzol										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
145	82,5	82	82,5	82	82	82,5	82,5	82,5	82	117
Schmelzpunkte:										
146,5	144	139	134	126	118	104	96	105	112	118,5

Nach diesen Daten, die eine Schmelzkurve ohne Maximum und ohne Knick geben, existiert zwischen den Komponenten keine Verbindung.

e) Einzelne Versuche

1. m-Kresol + Sarkosin

Löst man Sarkosin in m-Kresol und dampft auf dem Wasserbade weitgehend ein, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Nadeln aus, die zwischen Ton abgepreßt und dann über Chlorcalcium getrocknet werden. Sie haben keinen einigermaßen scharfen Schmelzpunkt, da sie sich beim Erhitzen zersetzen.

5,076 mg Subst.: 0,436 ccm N (22°, 764 mm).

$C_6H_4(CH_3)OH$, $2\,CH_3.NH.CH_2.COOH$ Ber. 9,79 Gef. 9,99

Beim Durchschütteln mit Äther wird das Additionsprodukt völlig zerlegt. Es hinterbleibt als Rückstand reines Sarkosin, während sich in der ätherischen Schicht das abgetrennte Kresol befindet.

Glykokoll löst sich nur spurenweise in m-Kresol.

2. Überchlorsäure + Sarkosinanhydrid

Gibt man zur konz. Lösung von Sarkosinanhydrid in Wasser 70 prozent. wäßrige Überchlorsäure, so scheiden sich

[1]) Ann. Chem. **121**, 277 (1862); Ber. **17**, 78 (1884).

allmählich nadelförmige Krystalle aus, die über Chlorcalcium getrocknet werden. Die Verbindung löst sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, ist aber unlöslich in Äther. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verpufft sie, ohne vorher zu schmelzen.

0,2332 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 4,75 ccm n/5-KOH (Faktor 1,006) — 0,1364 g Subst. verbrauchten bei der Neutralisation 2,8 ccm n/5-KOH (Faktor 1,006). — 0,1015 g Subst.: 10,1 ccm N (19°, 757 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$, $HClO_4$	Ber. $HClO_4$ 41,44		N 11,55
	Gef. „	41,18, 41,52	„ 11,59

Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, daß in dem untersuchten Perchlorat als organische Komponente wirklich Sarkosinanhydrid und nicht etwa Sarkosin vorhanden war. Aus dem Perchlorat ließ sich Sarkosinanhydrid vom Schmp. 146° zurückgewinnen.

3. Calciumchlorid + Sarkosinanhydrid

Man löst 0,22 g Calciumchloridhexahydrat und 0,14 g Sarkosinanhydrid in 4 ccm Alkohol und läßt an der Luft stehen. Allmähliche Ausscheidung farbloser Nadeln, die über Chlorcalcium getrocknet werden.

0,0964 g Subst.: 0,0955 g AgCl. — 0,0615 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 763 mm). — 0,0665 g Subst. gaben bei 135° einen Gewichtsverlust von 0,0083 g H_2O.

$C_6H_{10}O_2N_2$, $CaCl_2$, $2H_2O$	Ber. N 9,69	Cl 24,53	H_2O 12,44
	Gef. „ 9,70	„ 24,50	„ 12,48

Nimmt man die Komponenten statt im Molekularverhältnis 1 : 1, wie beim ersten Versuch, im Molekularverhältnis 1 : 2, so entsteht wiederum die obige Verbindung.

0,0943 g Subst.: 0,0936 g AgCl. — 0,0603 g Subst.: 0,0120 g CaO (Glühen des Oxalats).

Ber. Cl 24,53	Ca 13,90	Gef. Cl 24,61	Ca 14,22

4. Calciumbromid + Sarkosinanhydrid

Man löst Sarkosinanhydrid und Calciumbromidhexahydrat im Molekularverhältnis 2 : 1 in wenig Wasser und dampft bis zur Sirupdicke ein. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich dann das Additionsprodukt krystallinisch aus. Hat man so Kryställchen der Verbindung zur Verfügung, so kann man

sie bei weiteren Versuchen als Impfmaterial verwenden und die Verbindung in schönen, farblosen Nadeln erhalten. Sie werden über Chlorcalcium getrocknet.

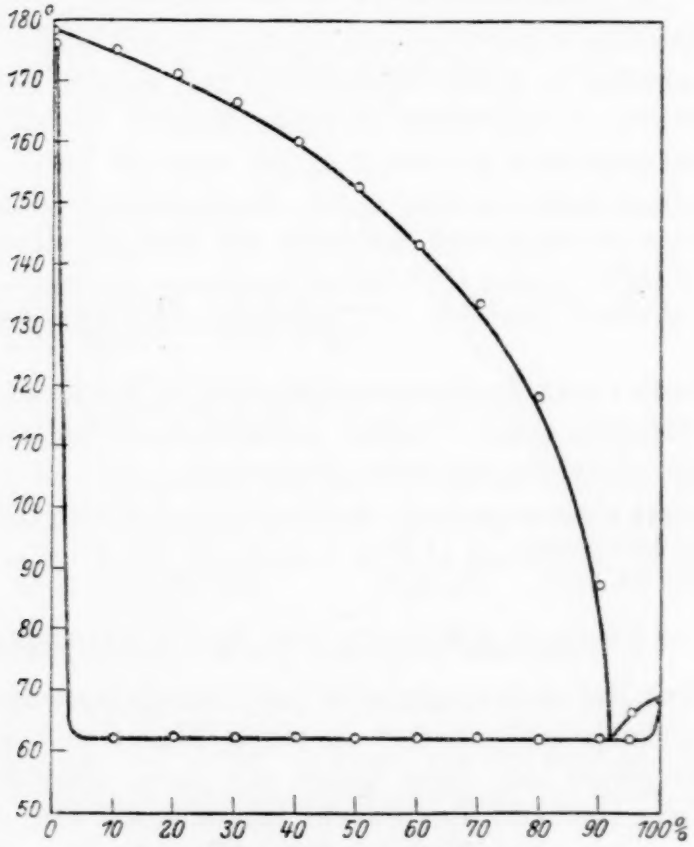
0,1274 g Subst.: 0,0688 g AgBr. — 0,1040 g Subst.: 0,0084 g CaO (Glühen des Oxalats). — 0,1010 g Subst.: 10,5 ccm N (18°, 757 mm).

$3C_6H_{10}O_2N_2, CaBr_2, 4H_2O$	Ber. Ca 5,74	Br 22,98	N 12,04
	Gef. „ 5,77	„ 22,98	„ 12,15

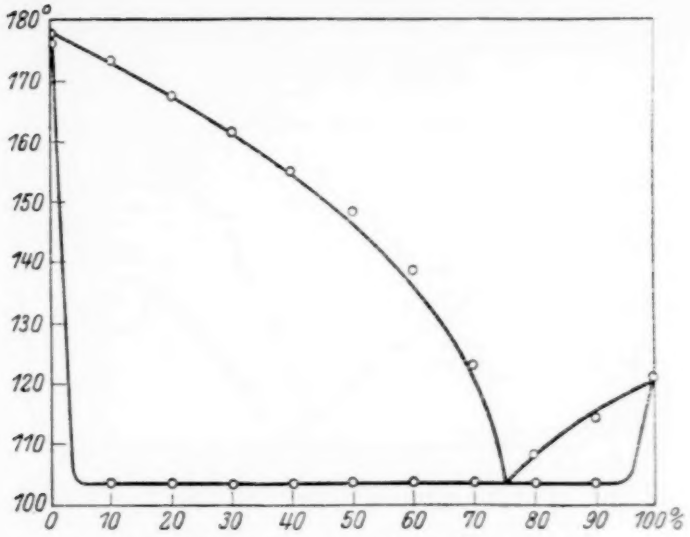
Eine Wasserbestimmung ließ sich nicht durchführen, da die Verbindung über Phosphorpentoxyd im Vakuum keine Gewichtsabnahme zeigt und beim Erhitzen allmählich weitergehende Zersetzung eintritt.

Auftau–Schmelzkurven

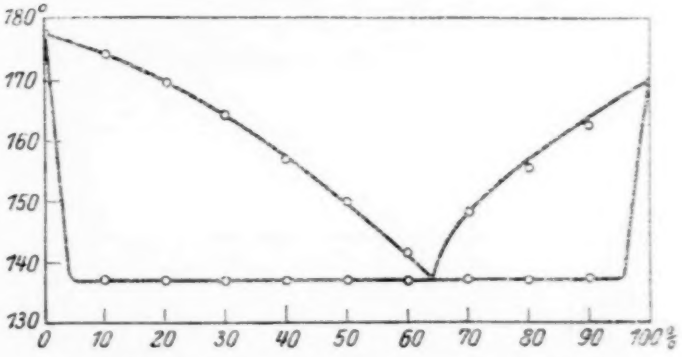
Die in den nachstehenden Auftau–Schmelzkurven angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprozente und beziehen sich stets auf die an zweiter Stelle genannte Komponente.



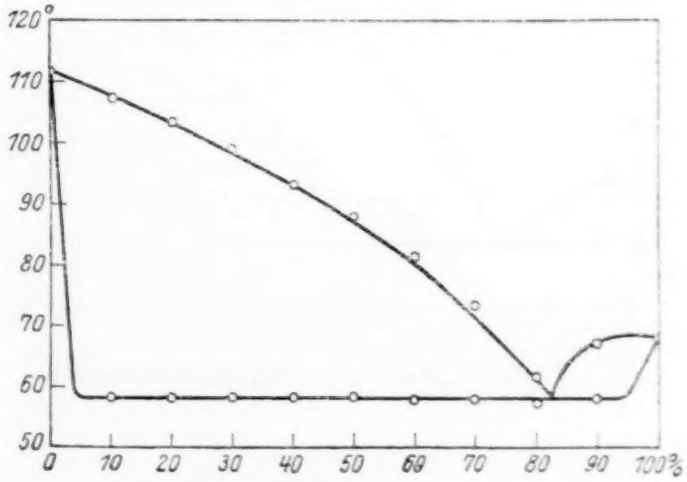
I. p-Toluylsäure + Azobenzol



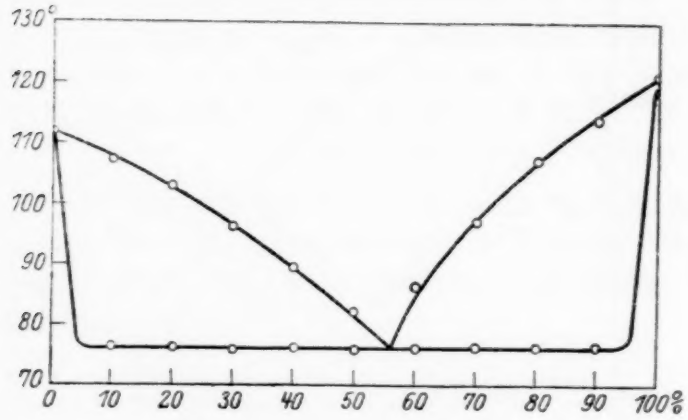
II. p-Toluylsäure + p-Acetylbiphenyl



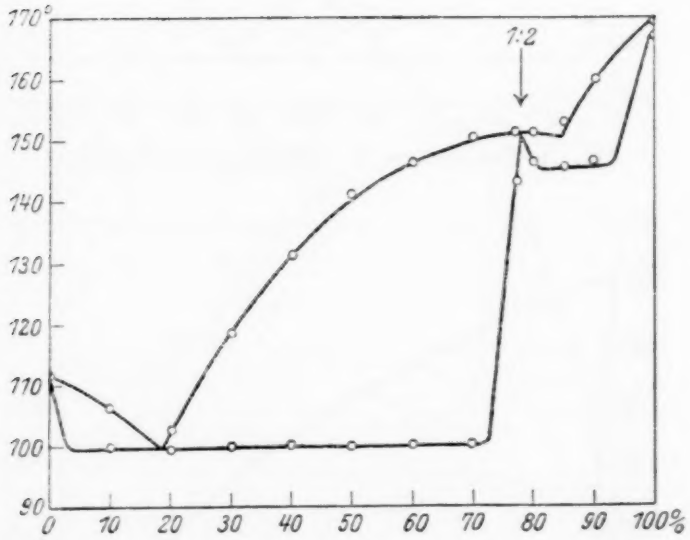
III. p-Toluylsäure + 1-Methoxyanthrachinon



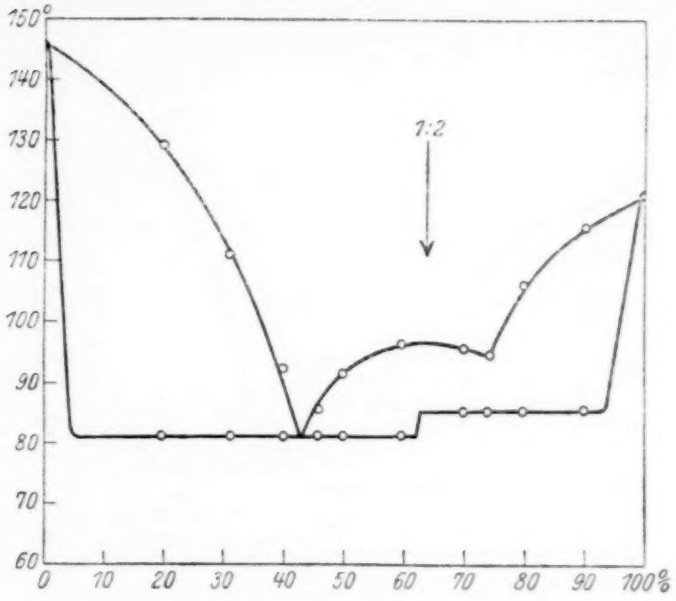
IV. β-Naphthylamin + Azobenzol



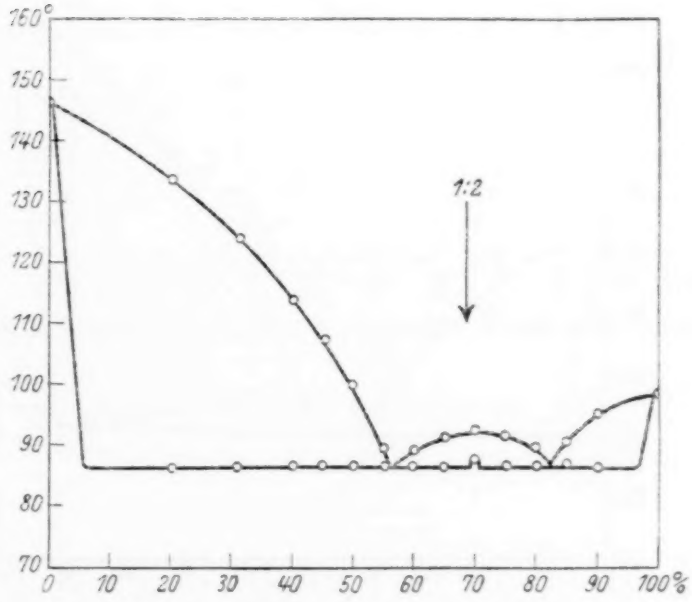
V. β-Naphthylamin + p-Acetylbiphenyl



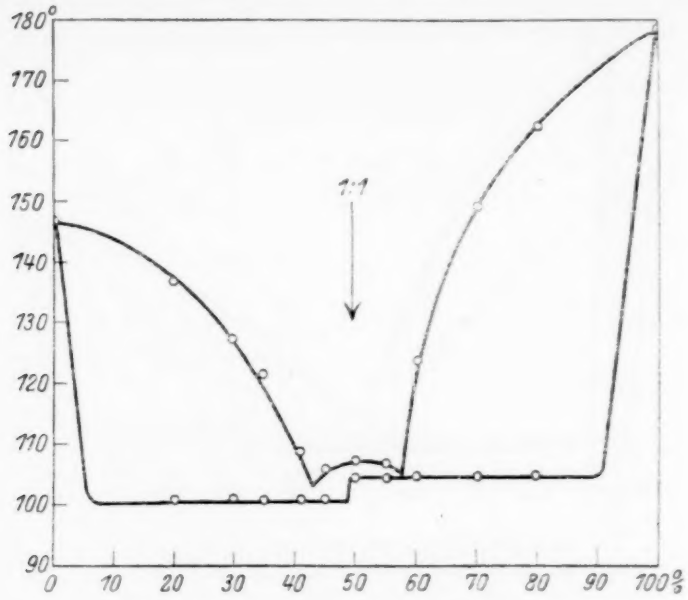
VI. β-Naphthylamin + 1-Methoxyanthrachinon.



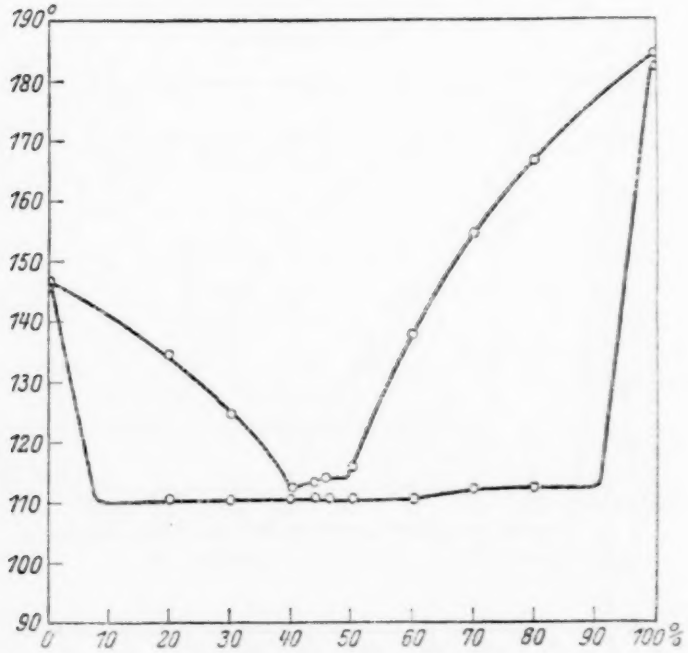
VII. Sarkosinanhydrid + Benzoesäure



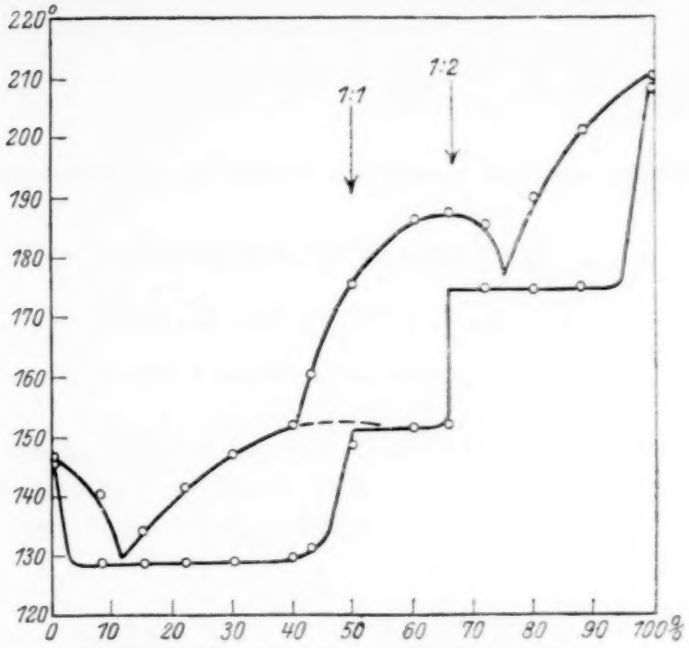
VIII. Sarkosinanhydrid + o-Methoxybenzoesäure



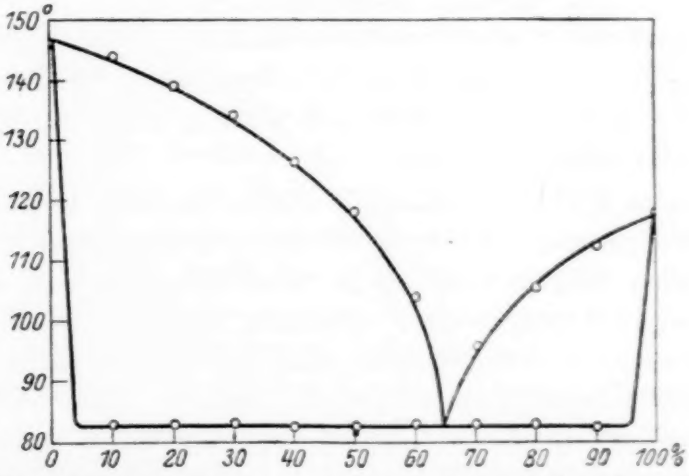
IX. Sarkosinanhydrid + p-Toluylsäure



X. Sarkosinanhydrid + Anissäure



XI. Sarkosinanhydrid + p-Oxybenzoesäure



XII. Sarkosinanhydrid + 6-Amino-3, 4′-dimethyl-azobenzol

Bonn, Chemisches Institut im Januar 1930.

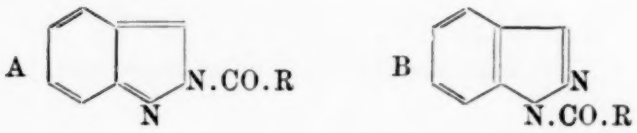
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

I. Über Acyl-pyrazole

Von **K. v. Auwers** und **E. Cauer**

(Eingegangen am 3. Februar 1930.)

Durch ausgedehnte Versuchsreihen[1]) ist festgestellt worden, daß N-Acyl-indazole in den isomeren Formen A und B auftreten können, und die ersteren mehr oder weniger leicht in die zweiten übergehen.

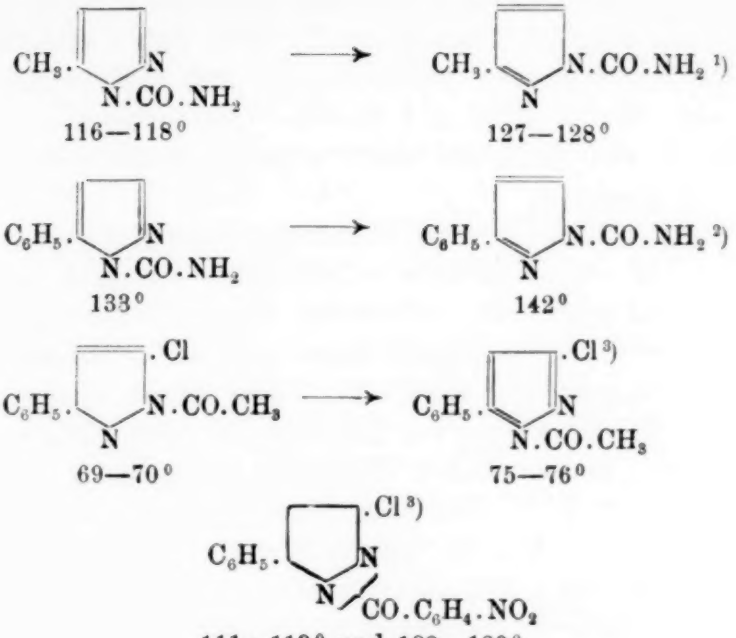


Entsprechendes gilt nach den bisherigen Beobachtungen für die Bz-Tetrahydro-indazole[2]), wenn auch im einzelnen gewisse Unterschiede zwischen den echten und den hydrierten Indazolderivaten bestehen.

Da die Tetrahydro-indazole ihrem Bau nach nichts anderes sind als Pyrazole mit zwei, zum Ring zusammengeschlossenen, gesättigten Seitenketten, sollte man erwarten, daß auch die N-Acyl-verbindungen der einfachen Pyrazole in der Regel Isomere bilden, und vielleicht auch hinsichtlich ihrer relativen Beständigkeit bestimmte Regeln gelten. Die Verhältnisse liegen jedoch in dieser Körpergruppe wesentlich anders. Nur in ganz vereinzelten Fällen ist es bisher gelungen, von einem N-Acyl-derivat eines Pyrazols die beiden theoretisch möglichen Strukturisomeren zu erhalten. Sie sind hier zusammengestellt; die Pfeile deuten an, in welcher Richtung die Umlagerung vor sich geht; bei dem vierten Paar ist eine Verteilung der Formeln noch nicht möglich.

---

[1]) Literatur vgl. z. B. Ann. Chem. **451**, 282 Anm. (1927).
[2]) Vgl. z. B. Ann. Chem. **453**, 211, 218 (1927).



Die Tatsache, daß die zahlreichen anderen acylierten Pyrazole, die im Laufe der Jahre von verschiedenen Forschern hergestellt wurden, bis jetzt nur jeweils in einer Form bekannt sind, läßt darauf schließen, daß bei diesen Körpern in der Regel das eine Isomere so stark begünstigt ist, daß die Nebenform sich leicht in dieses umlagert. Auch in den ersten beiden Fällen der obigen Zusammenstellung vollzieht sich der Übergang der labilen in die stabile Form mit größter Leichtigkeit. Um so auffallender ist, daß bei dem letzten — allerdings noch wenig untersuchten — Paar eine Überführung des einen Körpers in den anderen selbst bei hoher Temperatur noch nicht erzwungen werden konnte.

Diese Gegensätze im Verhalten analog gebauter Verbindungen erwecken den Wunsch, ihre Ursachen kennen zu lernen. Hinzu kommt, daß molekulare Umlagerungen jeglicher Art ein theoretisches Interesse besitzen und für die eigenartigen Isomerieverhältnisse der Pyrazole noch keine völlig befriedigende Erklärung gefunden worden ist. In diesem Zusammenhang

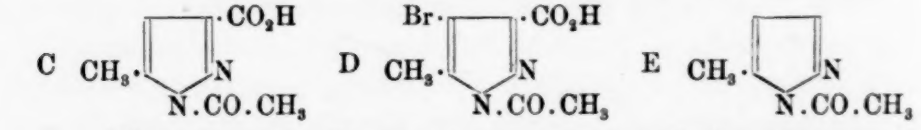
[1]) Auwers u. Daniel, dies Journ. [2] **110**, 243 (1925).
[2]) Auwers u. Ottens, Ber. **58**, 2072 (1925).
[3]) Auwers u. H. Mauss, dies. Jonrn. [2] **110**, 215f. (1925).

kommt dem scheinbar untergeordneten Problem der Konstitution und Beständigkeit acylierter Pyrazole eine Bedeutung zu, die eine eingehendere Beschäftigung mit ihm rechtfertigt. Denn man darf hoffen, auf diesem Wege einigen Aufschluß über die in den Molekülen substituierter Pyrazole wirksamen Kräfte zu gewinnen.

Für systematische Untersuchungen über Acyl-pyrazole ist in erster Linie eine Methode erforderlich, die eine einwandfreie Bestimmung der Struktur dieser Verbindungen gestattet. Auf die Schwierigkeit dieser Aufgabe ist bereits früher wiederholt hingewiesen worden.[1]) Auch unsere erneuten Bemühungen haben, wie vorweg bemerkt sei, noch nicht zu einer allgemeinen Lösung geführt; immerhin gelang es in einzelnen Fällen, die Struktur derartiger Verbindungen sicher festzustellen. Ob sich das zu diesem Zweck benutzte Verfahren zu einer regelmäßig anwendbaren Methode ausgestalten lassen wird, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Versuche zu Konstitutionsbeweisen auf Grund der Victor Meyerschen Esterregel

Zunächst versuchte man ein Verfahren, das sich zur Ermittelung der Konstitution von alkylierten Pyrazolen allgemein bewährt hatte, auf das Gebiet der Acyl-pyrazole zu übertragen. Entspricht das N-Acetyl-derivat der 3,5-Methyl-pyrazolcarbonsäure, das sich durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht gewinnen läßt, der Formel C, so sollte sich sein 4-Bromderivat (D) mit 3prozent. alkoholischer Salzsäure leicht verestern lassen, und durch Abspaltung von Kohlendioxyd würde aus der acetylierten Säure das 1-Acetyl-5-methyl-pyrazol (E) entstehen.



War aber der Säurerest an das der Carboxylgruppe benachbarte Stickstoffatom getreten, so durfte sich die gebromte Säure nicht verestern lassen, und das Produkt der Kohlendioxydabspaltung wäre das 1-Acetyl-3-methyl-pyrazol.

[1]) Vgl. z. B. dies. Journ. [2] **110**, 213, 239 (1925).

Diese Versuchsreihe scheiterte daran, daß bei der Bromierung der acetylierten Säure der nur lose haftende Säurerest regelmäßig abgestaltet wurde, auch wenn man bei dem Prozeß Natriumacetetat hinzufügte oder bei niedriger Temperatur in einem Mittel arbeitete, das den entstehenden Bromwasserstoff leicht entweichen ließ. Dasselbe geschah, wenn man statt der N-Acetylverbindung der Säure das gleiche Derivat ihres Äthylesters zu bromieren suchte. Ging man den umgekehrten Weg, d. h. bromierte man die Säure erst und behandelte sie dann mit Acetylchlorid, so gelang es zwar, ein gebromtes N-Acetylderivat zu erhalten, aber die Bindung des Säurerestes in dieser Substanz war so locker, daß er selbst bei den vorsichtigsten Esterifizierungsversuchen losgelöst wurde.

Nicht besser verliefen, wie von vornherein zu erwarten war, Versuche mit den entsprechenden 4-Chlor-derivaten.

Dagegen durfte man hoffen, daß N-Benzoyl-verbindungen weniger leicht verseift werden würden. Bei der Darstellung solcher Substanzen stieß man jedoch auf eine überraschende Schwierigkeit, denn die üblichen Benzoylierungsverfahren lieferten ganz oder fast ausschließlich Produkte, die zur Klasse der Diketopiperazine gehören. Hierüber ist bereits an anderer Stelle berichtet worden.[1]) Ein Benzoylderivat der gewünschten Art erhielt man schließlich glatt durch Kondensation von Aceton-oxalsäure mit Benzoyl-hydrazin (vgl. unten), aber wider Erwarten erwies es sich auch so unbeständig gegen verseifende Mittel, daß es für unsere Zwecke ebenfalls unbrauchbar war.

Da nach früheren Versuchen in der Reihe des Indazols und Tetrahydroindazols der Rest der o-Nitrobenzoesäure weniger leicht wandert als andere Acyle, stellte man aus Aceton-oxalsäure und o-Nitrobenzoylhydrazin ein N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat der Methyl-pyrazol-carbonsäure dar; derselbe Körper entstand auch, als man durch Kochen der entsprechenden Acetylverbindung mit o-Nitrobenzoylchlorid in Aceton das Acetyl durch den Rest der aromatischen Säure verdrängte. Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Acylderivaten ließ sich der neue Körper, wie gehofft, mit 3prozent. methylalkoholi-

[1]) Ber. 61, 2402 (1928).

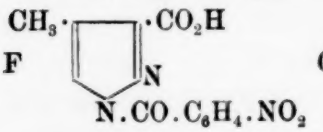
scher Salzsäure quantitativ verestern, ohne daß eine Abspaltung von Nitrobenzoyl stattfand. Dafür trat ein anderes Hindernis auf: es gelang auf keine Weise, Brom in den Pyrazolkern einzuführen, denn entweder blieb die Substanz unverändert, oder der Säurerest wurde abgespaltet.

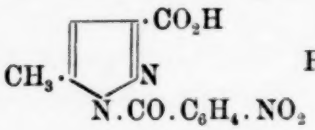
Genau so verhielt sich das N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat der 3(5)-Pyrazol-carbonsäuren.

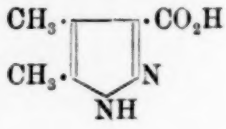
Man gewann aus diesen Versuchen den Eindruck, daß jeder der beiden Substituenten — Brom in 4-Stellung und o-Nitrobenzoyl am Stickstoff — den Eintritt der anderen erschwert oder ganz verhindert. Erwähnt sei, daß zufällig zur gleichen Zeit ähnliche Erfahrungen beim o-Amino-benzaldehyd gemacht wurden, denn dessen 3,5-Dibromderivat ließ sich nicht acetylieren; acetylierte man aber zunächst, so konnte nur ein Bromatom in den Kern eingeführt werden.[1])

Die besprochenen Versuche haben also im wesentlichen nur ergeben, daß die N-Acylderivate der 3,5-Methyl-pyrazolcarbonsäure, ebenso wie die meisten N-Acyl-3(5)-methyl-pyrazole, anscheinend die eine der beiden möglichen Formen bevorzugen, doch bleibt die Frage nach ihrer Struktur offen.

Da sich negative Substituenten in 4-Stellung als schädlich erwiesen hatten, ging man zur Untersuchung von Verbindungen über, die an dieser Stelle ein Methyl enthalten. Die nach den Angaben v. Pechmanns[2]) aus Crotonsäureester und Diazomethan über das Pyrazolin gewonnene 4-Methyl-3(5)-pyrazol-carbonsäure ließ sich glatt in ein o-Nitrobenzoyl-derivat verwandeln und dieses wurde ebenso glatt durch 3prozent. methylalkoholische Salzsäure verestert. Daraus ergibt sich für die Nitrobenzoyl-verbindung die Formel F. Entsprechend verliefen Versuche, bei denen man die 4-Methyl-säure zuerst mit Chlorameisensäureäthylester behandelte, denn das entstandene N-Carbäthoxy-derivat ließ sich ebenso leicht esterifizieren, ist also gleichfalls nach dem Schema F gebaut.

F 

G 

H 

[1]) Ann. Chem. **478**, 158 (1930).

[2]) Ber. **33**, 3592 (1900).

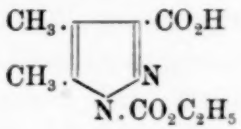
Der Schluß, daß demnach der Nitrobenzoylverbindung der isomeren 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure die Formel G zukommt, ist nicht zwingend, denn die Verschiebung des Methyls kann einen Einfluß auf die Stellung des Säureesters ausüben. Es war daher erforderlich, die Untersuchung auf eine 4,5-Dialkyl-pyrazol-3-carbonsäure[1]) auszudehnen.

Man könnte denken, durch Kondensation von einfachen Ketonen, wie Methyl-äthyl-keton, Diäthyl-keton usw., mit Oxalester und Behandlung der Produkte mit Hydrazin zu solchen Pyrazolen zu kommen, jedoch verlaufen die Reaktionen in anderer Weise.[2]) Ein geeigneteres Ausgangsmaterial schien ein von Kötz[3]) als C-Methyl-acetyl-brenztraubensäureester beschriebener Körper zu sein, aber die Substanz erwies sich bei näherer Untersuchung als ein O-Methyl-äther (vgl. unten). Dagegen gelang es, aus Crotonsäureester und Diazoäthan ein Pyrazolinderivat zu gewinnen, das durch Oxydation und Verseifung in die Dimethyl-pyrazol-carbonsäure H übergeführt werden konnte. Ihre Konstitution ist dadurch sicher gestellt, daß durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus ihr das bekannte 4,5(3,4)-Dimethyl-pyrazol entstand.

Alle Versuche, in die Substanz direkt oder auf Umwegen den Rest der o-Nitrobenzoesäure einzuführen, blieben erfolglos, denn als einziges Reaktionsprodukt bildete sich regelmäßig ein Diketopiperazin.

Dagegen ließ sich fast überraschend leicht durch Einwirkung von Chlorameisensäureester ein N-Carbäthoxy-derivat gewinnen, das sich als äußerst leicht esterifizierbar erwies. Man muß ihm daher die Formel J zuschreiben. Bemerkt sei dabei,

J



daß bei vergleichenden Verseifungsversuchen die Carbäthoxygruppe sich den anderen Säureresten an Haftfestigkeit über-

[1]) Daß diese Verbindungen auch 3,4-Dialkyl-pyrazol-5-carbonsäuren sein können, spielt keine Rolle.

[2]) Claisen, Ann. Chem. **284**, 245 (1895); Diels, Ber. **39**, 1333 f. (1906).

[3]) Dies Journ. [2] **90**, 382 (1914).

legen erwies; für Esterifizierungsversuche der hier besprochenen Art sind daher diese N-Carbonsäureester besonders geeignet.

Nachdem sowohl bei einer 4-Alkyl-pyrazol-carbonsäure, als auch bei einem 4,5-Dialkyl-derivat nachgewiesen worden ist, daß ein eintretender Säurerest das von der Carboxylgruppe entferntere Stickstoffatom aufsucht, erscheint der Schluß berechtigt, daß dies auch in allen ähnlichen Fällen geschieht. Jedoch bleibt vorläufig fraglich, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn sich in 5-Stellung ein negativer Substituent, etwa ein Halogenatom, befindet.

Versuche zu Konstitutionsbeweisen durch Ringschluß von Hydrazonen

Diese Methode ist früher im hiesigen Institut zur Ermittelung der Struktur alkylierter und arylierter Pyrazole und Tetrahydro-indazole vielfach angewendet worden, hat sich aber später als unsicher erwiesen. Denn es wurde festgestellt, daß die Umsetzung der substituierten Hydrazine mit den als Ausgangskörper dienenden Enol-ketonen nicht nach einem allgemein gültigen, feststehenden Schema vor sich geht, sondern in verschiedener Weise verlaufen kann.[1]) Nur wenn das primäre Reaktionsprodukt gefaßt und seine Struktur eindeutig bestimmt werden kann, läßt sich aus dieser ein Schluß auf die Konstitution des durch Ringschluß aus dem Hydrazon entstehenden Pyrazols ziehen.

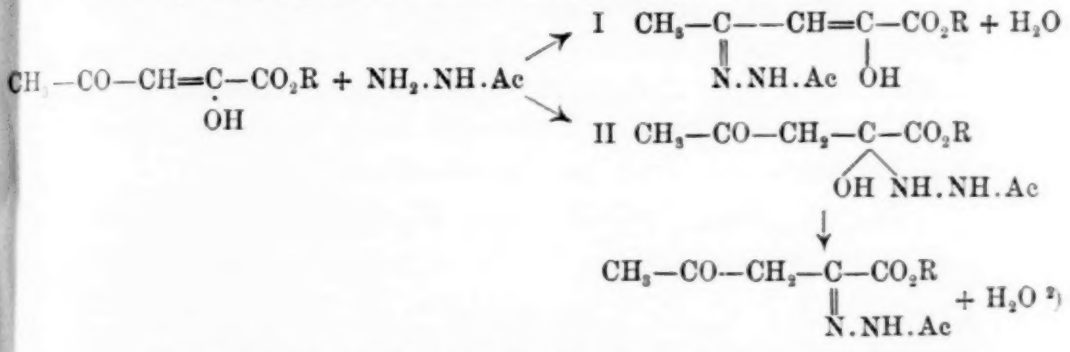
Kondensiert man freie Aceton-oxalsäure mit Säurehydraziden, so erhält man Acyl-pyrazole, ohne daß es bisher in einem Falle gelungen wäre, ein Zwischenprodukt zu fassen. Nach dem Gesagten scheidet also diese Reaktion für die Konstitutionsbestimmung zunächst aus. Bemerkenswert ist, daß aus Aceton-oxalsäure und Semicarbazid selbst bei niedriger Temperatur und sonstigen Vorsichtsmaßregeln nicht ein N-Carbonamid der 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäure, sondern diese selber entsteht.

Für die Einwirkung von Acyl-hydrazinen auf die Ester der Aceton-oxalsäure gilt genau das Umgekehrte, wie für ihre

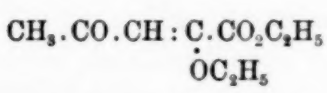
[1]) Auwers u. H. Mauss, Ann. Chem. **452**, 182 (1927); dies. Journ. [2] **117**, 311 (1927).

Umsetzung mit der Säure: man gewinnt ohne Schwierigkeit die primären Produkte, aber diese haben so wenig Neigung in Pyrazole überzugehen, daß in der Regel der Ringschluß auf dem üblichen Wege, d. h. durch Erhitzen mit Eisessig, nicht erzwungen werden konnte. Die einzige Ausnahme bildet bis jetzt das Semicarbazid, das mit Aceton-oxalester direkt ein N-Carbonamid des Methyl-pyrazol-carbonsäureesters liefert.

Für die Umsetzung zwischen Acyl-hydrazinen und Aceton-oxalsäureestern kommen nach den Erfahrungen auf diesem Gebiet[1]) die folgenden beiden Schemata in Betracht:



Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, kondensierte man den bereits von Claisen[3]) beschriebenen O-Äther des Aceton-oxalsäureesters von der Formel

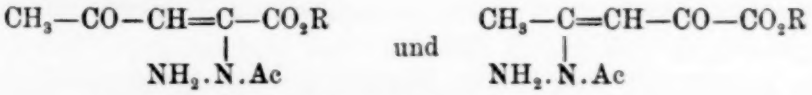


mit Benzoyl- und o-Nitrobenzoyl-hydrazin. Verlief die Reaktion nach Schema I, so waren die Derivate des ursprünglichen Äthers zu erwarten, da unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Verseifung des Äthers trotz dessen

---

[1]) Vgl. die Übersicht Ber. **59**, 1285 (1926).

[2]) Formeln wie:



kommen, abgesehen von anderen Gründen, schon deswegen nicht in Frage, weil die betreffenden Kondensationsprodukte, z. B. das Benzoylhydrazon, alkalilöslich sind.

[3]) Ber. **40**, 3908 (1907).

Empfindlichkeit ausgeschlossen war (vgl. experimentellen Teil). Im anderen Fall mußten dagegen Hydrazone des freien Acetonoxalesters entstehen, da die zunächst entstehenden Anlagerungsprodukte sofort Alkohol abspalten (Schema II).

Der Versuch entschied in letzterem Sinn, dann die aus dem Äther und aus der Stammsubstanz erhaltenen Kondensationsprodukte waren paarweise identisch.[1]) In den Acetonoxalestern bildet also das der Carboxalkylgruppe benachbarte Hydroxyl oder die durch dieses aktivierte Doppelbindung den Angriffspunkt für die Acylhydrazine, was mit Beobachtungen bei ähnlichen Körpern übereinstimmt. Daß die Kondensationen zwischen der freien Acetonoxalsäure und Acylhydrazinen sich im gleichen Sinn abspielen, ist zwar nicht unbedingt sicher, aber doch recht wahrscheinlich. Danach würde die Bildung von Pyrazolderivaten bei diesen Reaktionen nach dem Schema

erfolgen. Man kommt somit für die N-Acylverbindungen der Pyrazol-3(5)-carbonsäure und ihrer Substitutionsprodukte zu denselben Formeln, die sich aus den im ersten Abschnitt besprochenen Versuchen ergeben hatten.

Hat man die Struktur einer N-Alkyl-pyrazol-carbonsäure festgestellt, so ist damit zugleich auch die Konstitution des zugrunde liegenden Pyrazols bestimmt, denn jene Säuren gehen oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Abgabe von Kohlendioxyd glatt in die zugehörigen Basen über, ohne daß bei diesem Prozeß atomistische Verschiebungen zu befürchten wären. Bei den Acylderivaten liegen die Verhältnisse leider nicht so günstig. Erstens treten beim Erhitzen der acylierten Pyrazolcarbonsäuren häufig andere Reaktionen neben oder an Stelle der gewünschten ein. So erhält man nicht selten statt der Pyrazole überwiegend oder ausschließlich Diketopiperazine.[2])

---

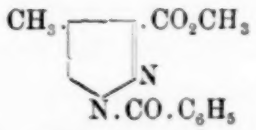
[1]) Auch das nach Kötz dargestellte Methylierungsprodukt des Acetonoxalesters lieferte mit o-Nitrobenzoylhydrazin das gleiche Hydrazon wie der Stammkörper. Dies beweist, daß die fragliche Verbindung kein C-Derivat, sondern ein O-Äther ist.

[2]) Ber. 61, 2404 (1928).

Bei der Verwendung von N-Carbalkoxyverbindungen ist dies nicht der Fall, dafür spalten aber diese Substanzen bei der zur Zersetzung erforderlichen hohen Temperatur nicht nur aus dem Carboxyl Kohlendioxyd ab, sondern auch aus dem Carboxalkyl oder verlieren zum Teil diese Gruppe gänzlich, so daß Gemische von 3—4 Substanzen entstehen können. Vor allem aber muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß beim Erhitzen das Acyl von dem einen Stickstoffatom zum anderen wandert, zumal durch den Fortfall der Carboxylgruppe die Valenzverteilung im Kern eine andere wird. Man kann somit aus der bekannten Struktur einer N-Acyl-pyrazol-carbonsäure nicht mit Sicherheit die Konstitution des aus ihr entstehenden Pyrazols ableiten, sondern muß nach anderen Hilfsmitteln suchen.

Versuche zur Oxydation von Acyl-pyrazolinen

Es ist schon früher[1]) darauf hingewiesen worden, daß im allgemeinen die Oxydation von Pyrazolinen ein vortreffliches Mittel bietet, um die Struktur der dabei entstehenden Pyrazole zu erkennen, dieses Verfahren aber leider bei den Acylverbindungen versagt. Trotz der früheren Mißerfolge haben wir erneut versucht, Acyl-pyrazoline zu Acyl-pyrazolen zu oxydieren, sind aber nicht glücklicher gewesen. Da sich Pyrazolin-carbonsäureester erfahrungsgemäß verhältnismäßig leicht und glatt oxydieren lassen, benutzten wir in erster Linie den 1-Benzoyl-4-methyl-pyrazolin-3-carbonsäuremethylester



als Ausgangsmaterial. Als Oxydationsmittel wurden Brom, Jod, konzentrierte Salpetersäure, nitrose Gase und salpetrige Säure verwendet. Die meisten Mittel versagten völlig; nur Brom wirkte oxydierend, jedoch wurde gleichzeitig der Benzoesäurerest abgespaltet. Möglicherweise wurde hierdurch die Oxydation erst ermöglicht. Ob vielleicht Oxydationsversuche

[1]) Ann. Chem. 458, 199f. (1927).

mit den beständigen N-Carbonsäureestern besseren Erfolg haben werden, soll noch geprüft werden.

Nach dem Vorbild der von Knoevenagel[1]) bei Dihydropyridinderivaten durchgeführten katalytischen Dehydrierungen versuchte man, Acylpyrazoline durch Erhitzen mit fein verteiltem Kupfer, Platin oder Palladium in die zugehörigen Pyrazolderivate überzuführen, jedoch gleichfalls vergeblich.

Aufbau und Umlagerung carboxylfreier Acyl-pyrazole

Nach Versuchen von **E. Wolter**

Es ist oben mitgeteilt worden, daß aus freier Acetonoxalsäure und Acylhydrazinen sogleich Acyl-pyrazol-carbonsäuren entstehen, während bei Anwendung von Estern der Aceton-oxalsäure die Reaktion in der Regel bei der Bildung von Acylhydrazonen Halt macht, da diese Substanzen wenig Neigung zeigen, in Pyrazole überzugehen. Es wurde jedoch erwähnt, daß entgegen dieser Regel die Aceton-oxalsäure-ester mit Semicarbazid direkt ein Pyrazolderivat liefern. Ob Ringschluß eintritt oder nicht, hängt also sowohl von der Natur des Diketons wie von der Art des Acylhydrazins ab.

Ähnliche Beobachtungen sind vereinzelt schon früher gemacht worden. Beispielsweise vereinigten sich Acetylaceton und Hydrazincarbonsäure-äthylester ohne Schwierigkeit zu einem Dimethyl-pyrazol-N-carbonsäureester, während entsprechende Versuche mit Oxymethylen-aceton unbefriedigend verliefen.[2])

Besseren Erfolg hatten Versuche, die nach Abschluß unserer gemeinsamen Versuche Herr Dr. Wolter angestellt hat.

Posner[3]) hat gezeigt, daß aus Semicarbazid und Acetylaceton oder Benzoylaceton sogleich Carbonamide der entsprechenden Pyrazole entstehen. Läßt man o-Nitrobenzoylhydrazin auf Methyl-acetylaceton[4]) einwirken, so verläuft die Reaktion entsprechend, d. h. man bekommt das o-Nitrobenzoylderivat des 3, 4, 5-Trimethyl-pyrazols. Die Umsetzung

---

[1]) Ber. **36**, 2848 (1903).

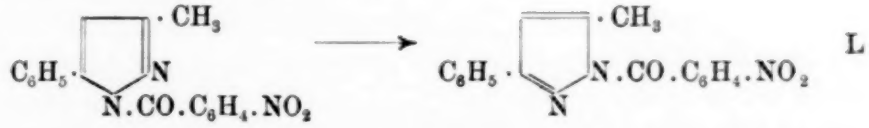
[2]) Auwers u. Daniel, dies. Journ. [2] **110**, 241 (1925).

[3]) Ber. **34**, 3980 (1901).

[4]) Dieses Keton wurde, weil es gerade zur Verfügung stand, an Stelle der Stammsubstanz verwendet.

des Benzoyl-acetons mit jenem Hydrazin führt dagegen zunächst zu einem Hydrazon, das erst beim Kochen mit Eisessig oder — besser — bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid in ein N-Nitrobenzoyl-Derivat des 3,5-Methyl-phenyl-pyrazols übergeht. Diese Verbindung vom Schmp. 157° ist isomer mit dem Umsetzungsprodukt dieses Pyrazols mit o-Nitrobenzoylchlorid, das bei 107—108° schmilzt. Längeres Kochen mit Nitrobenzol hielt die hochschmelzende Substanz aus; als man sie aber unter vermindertem Druck 10 Minuten sieden ließ und dann überdestillierte, hatte sie sich quantitativ in das niedrigschmelzende Isomere umgelagert.

Nach seiner Bildungsweise entspricht der Körper (157°) ohne Zweifel der Formel K; der Umlagerungsprozeß verläuft also nach dem Schema



Wie in der Methyl-pyrazolcarbonsäure und ihren Estern die Säurereste das vom Carboxyl entferntere Stickstoffatom aufsuchen, so bevorzugt in dem eben besprochenen Fall das Acyl gleichfalls den vom negativen Substituenten abgelegenen Stickstoff. Ob diese abstoßende Wirkung bestimmter Substituenten tatsächlich ein Ausfluß ihrer chemischen Natur ist, oder ob daneben oder statt ihrer sterische Momente eine Rolle spielen, läßt sich vorläufig nicht sagen. Systematische Versuche über die Bedingungen, von denen der Ringschluß eines acylierten Hydrazons zum Pyrazolderivat und weiter die Beständigkeit isomerer Acyl-pyrazole abhängen, sind in Angriff genommen.

Hinsichtlich der Bezeichnung der im experimentellen Teil zu beschreibenden Verbindungen sei folgendes bemerkt: Von den jeweils 2 Formeln, die für asymmetrisch substituierte Pyrazole mit freier Imidogruppe in Frage kommen, ist regelmäßig diejenige gewählt worden, von der sich die Acylderivate direkt ableiten; also z. B. nicht 3-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure, sondern 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, da in den Acylverbindungen der Säurerest in Nachbarschaft vom Methyl steht.

Experimenteller Teil

1. 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure und Derivate

Die Säure (Schmp. 236°) und ihr Äthylester (Schmp. 83°) wurden aus Aceton-oxalester nach den Angaben von Knorr und Macdonald[1]) dargestellt. Den Methylester gewann man durch Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure. Er ging unter 14 mm Druck als zähes Öl über, erstarrte beim Reiben und ließ sich aus viel Ligroin (Sdp. 50—60°) umkrystallisieren. Weiße Nädelchen vom Schmp. 75—78°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1030 g Subst.: 18,6 ccm N (16°, 731 mm).

$C_6H_8O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,1

4-Brom-derivat. Die Säure nahm in heißem Eisessig die berechnete Menge Brom fast augenblicklich auf. Der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag wurde zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Hell-graubraunes, sandiges Pulver. Schmelzpunkt 253°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. Der Körper entstand auch bei der Bromierung des N-Acetylderivates der Säure in Eisessig.

0,0896 g Subst.: 11,1 ccm N (18°, 740 mm). — 0,1986 g Subst.: 0,1841 g AgBr. — 0,1523 g Subst. (aus dem Acetylderivat): 0,1396 g AgBr.

$C_5H_5O_2N_2Br$ Ber. N 13,7 Br 39,0
Gef. „ 13,9 „ 39,4, 39,0

Nachträglich fanden wir, daß der Körper bereits von Rojahn[2]) dargestellt worden ist, der gleichfalls den Schmelzpunkt zu 253° angibt.

Das 4-Brom-derivat des Äthylesters wurde zuerst erhalten, als man dessen 1-Acetylderivat in Eisessig bromierte. Später wurde die Verbindung unmittelbar aus dem Ester bereitet. Das schnell ausfallende bromwasserstoffsaure Salz, das bei 188° schmilzt, wurde durch Kochen mit Wasser zerlegt und die freie Base nach dem Erstarren aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Feine, verfilzte, weiße Nadeln. Der

[1]) Ann. Chem. **279**, 217 (1894).
[2]) Arch. Pharm. **264**, 342 (1926).

Schmelzpunkt schwankte bei den einzelnen Präparaten zwischen 105° und 108°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1147 g Subst.: 12,6 ccm N (20°, 743 mm). — 0,1886 g Subst.: 0,1514 g AgBr.

$C_7H_9O_2N_2Br$	Ber. N 12,0	Br 34,3
	Gef. „ 12,2	„ 34,2

Von den entsprechenden 4-Chlor-derivaten erhielt man den Äthylester durch Zugabe von Sulfurylchlorid (3,5 g) zu einer Lösung des 3,5-Methyl-pyrazol-carbonsäureesters (2 g) in absolutem Äther. Man verrieb das ausgefallene salzsaure Salz mit Sodalösung und krystallisierte die Base aus Ligroin um. Weiße Flocken vom Schmp. 103—104°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,0728 g Subst.: 9,3 ccm N (9°, 750 mm).

$C_7H_9O_2N_2Cl$	Ber. N 14,9	Gef. N 15,1

Die zugehörige freie Säure ist ein weißes, sandiges Pulver, das aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Schmelzpunkt 257—258°. Mäßig löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

0,0626 g Subst.: 9,3 ccm N (10°, 746 mm).

$C_5H_5O_2N_2Cl$	Ber. N 17,5	Gef. N 17,4

1-Carbäthoxy-derivat. Eine wäßrige Lösung von Aceton-oxalsäure — dargestellt nach Mumm und Bergell[1]) — versetzte man mit einer konz. alkoholisch-wäßrigen Lösung von Carbäthoxy-hydrazin[2]) ($1^1/_4$ Molg.) und ließ das Gemisch 1—2 Tage bei 30—40° stehen. Das Pyrazolderivat schied sich zum größten Teil aus, der Rest wurde durch Einengen der Mutterlauge gewonnen. Weiße Nädelchen aus Alkohol. Schmp. 174—175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

0,1161 g Subst.: 0,2048 g CO_2, 0,0559 g H_2O.

$C_8H_{10}O_4N_2$	Ber. C 48,5	H 5,1
	Gef. „ 48,1	„ 5,4

1-Acetyl-derivat. Man kochte die Säure einige Stunden mit der 5fachen Menge Acetylchlorid, verjagte den Überschuß

[1]) Ber. **45**, 3040 (1913).
[2]) Dargestellt nach Diels, Ber. **47**, 2183 (1914).

des Chlorids und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Weiße, glänzende, flache Nadeln vom Schmp. 171—172°. Ein Präparat, das durch Kondensation von Aceton-oxalsäure mit Acetylhydrazin gewonnen worden war, schmolz bei 173° bis 174°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

0,1029 g Subst.: 0,1887 g CO_2, 0,0449 g H_2O. — 0,1176 g Subst.: 17,8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_7H_8O_3N_2$	Ber. C 50,0	H 4,8	N 16,7
	Gef. „ 50,0	„ 4,9	„ 16,9

Man kann die Verbindung auch durch mehrstündiges Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid gewinnen. Das ausgefallene Produkt ist nach dem Waschen mit Äther rein.

Zur Darstellung des Äthylesters vom Acetylderivat kochte man 5 g Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylester mit 20 g Acetylchlorid, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte, was etwa 2 Stunden dauerte. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlorids filtrierte man den öligen Rückstand heiß von geringen Mengen salzsauren Salzes ab und destillierte ihn im Sichelkolben. Unter 14 mm Druck ging alles zwischen 141° und 143° über und erstarrte zu einer schneeweißen Masse, die man aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Weiße Nadeln vom Schmp. 68,5—69,5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1415 g Subst.: 18,5 ccm N (21°, 744,5 mm).

$C_9H_{12}O_3N_2$	Ber. N 14,3	Gef. N 14,5

Daß der Körper bei der Bromierung in Eisessig verseift wird, wurde bereits gesagt. Um die Verseifung wenn möglich zu vermeiden, gab man zu einer Lösung der Verbindung in kaltem absolutem Äther allmählich die berechnete Menge Brom und ließ das Gemisch stehen. Nach einigen Stunden hatten sich reichliche Mengen eines bromwasserstoffsauren Salzes abgeschieden, das beim Verreiben mit Wasser in ein schnell erstarrendes Öl überging. Die Substanz erwies sich als der Brom-methyl-pyrazol-carbonsäureester; es war also wiederum Verseifung eingetreten.

Dies gab Veranlassung, die Beständigkeit verschiedenartiger Acyl-pyrazole gegen Säuren zu prüfen. Zu diesem Zweck löste man je 0,5 g vom Acetyl-, Benzoyl-, o-Nitro-

benzoyl- und Carbäthoxy-Derivat der 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure in je 10 ccm Chloroform, verdünnte die Lösungen mit 5 ccm Äther, leitete einige Minuten einen kräftigen Strom von Chlorwasserstoff durch die Lösungen und ließ sie dann verschlossen bei Zimmertemperatur stehen. Nach 2 Stunden waren die Acetyl- und die Benzoylverbindung etwa zur Hälfte gespaltet. Beim Nitrobenzoyl-Derivat machte sich erst nach 6—7 Stunden der Beginn einer Spaltung durch Sinken des Schmelzpunktes bemerkbar. Noch beständiger war der N-Carbonsäureester.

1-Acetyl-derivat des Methylesters. Diese Substanz, die man zur Vergleichung von Siedepunkten brauchte (siehe die nachstehende Arbeit), wurde durch Kochen des Esters mit Acetylchlorid gewonnen. Lange, weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp. 67—68°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0954 g Subst.: 12,4 ccm N (12°, 751 mm).

$C_8H_{10}O_3N_2$ Ber. N 15,4 Gef. N 15,2

1-Carbäthoxy-derivat des Methylesters. Wurde zum gleichen Zweck dargestellt und durch Kochen des Esters mit Chlorameisensäure-äthylester erhalten. Lange Spieße aus Ligroin. Schmp. 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in Ligroin.

0,0920 g Subst.: 10,8 ccm N (15°, 743 mm).

$C_9H_{12}O_4N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,4

Zum 4-Brom-derivat der acetylierten Säure gelangte man, indem man 8 g gebromte Säure mit 30 g Acetylchlorid 5—6 Stunden kochte, bis alles in Lösung gegangen war. Aus Toluol schied sich der Körper in feinen, weißen Kryställchen aus, die bei 179—180° unter lebhafter Gasentwicklung in ein ungeschmolzen bleibendes Diketopiperazin-derivat übergehen.

0,0957 g Subst.: 9,6 ccm N (18°, 740 mm). — 0,1989 g Subst.: 0,1526 g AgBr.

$C_7H_7O_3N_2Br$	Ber. N 11,3	Br 32,4
	Gef. „ 11,3	„ 32,6

Leitet man in eine auf 0° abgekühlte acetonische Lösung dieses Acetyl-derivates trocknen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit die gebromte Methyl-pyrazol-carbonsäure

vom Schmp. 253° aus. Ebenso wird die Acetylverbindung verseift, wenn man sie etwa $^1/_2$ Minute in einer Sodalösung beläßt.

1-Benzoyl-derivat. Wurde aus Aceton-oxalsäure und Benzoyl-hydrazin wie das Carbäthoxy-derivat gewonnen. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 180°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, schwer in Wasser.

0,0816 g Subst.: 0,1868 g CO_2, 0,0335 g H_2O. — 0,0807 g Subst.: 9,0 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_2$	Ber. C 62,6	H 4,4	N 12,2
	Gef. „ 62,4	„ 4,6	„ 12,6

Als der Körper 10—20 Minuten mit 3 prozent. methyl- oder äthyl-alkoholischer Salzsäure gekocht wurde, entstanden unter Abspaltung des Benzoesäurerestes die entsprechenden Ester der Methyl-pyrazol-carbonsäure.

1-Nitrobenzoyl-derivat. Ein Präparat dieser Verbindung wurde analog dem Benzoylderivat dargestellt. Ein zweites Präparat erhielt man, als man eine acetonische Lösung der oben beschriebenen Acetylverbindung mit $1^1/_4$ Molg. o-Nitrobenzoylchlorid[1]) versetzte und das Gemisch 2—3 Stunden kochte. Ein Teil des Umwandlungsproduktes schied sich freiwillig aus, weitere Mengen wurden nach dem Eindampfen gewonnen und durch Digestion mit Äther gereinigt. Aus Alkohol fällt der Körper als weißes Pulver aus. Schmp. 222° bis 224°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1139 g Subst.: 0,2180 g CO_2, 0,0340 g H_2O. — 0,1112 g Subst.: 15,4 ccm N (17°, 736 mm).

---

[1]) Es ist seiner Zeit (dies. Journ. [2] **110**, 259 [1925]) mitgeteilt worden, daß jede Gefahr einer Explosion bei der Destillation des o-Nitrobenzoylchlorids im Vakuum ausgeschaltet sein soll, wenn man zuvor für vollständige Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids sorgt. Trotz genauer Beobachtung der damals gegebenen Vorschriften sind in der Zwischenzeit doch noch mehrfach Explosionen erfolgt. Nach den neuesten Erfahrungen von Herrn Dr. Wolter empfiehlt es sich, die Destillation nicht im Ölbad, sondern mit freier, fächelnder Flamme vorzunehmen, da man so bei irgendwelchen verdächtigen Anzeichen die Heizquelle rascher entfernen und damit weitergehender Zersetzung besser vorbeugen kann.

$C_{12}H_9O_5N_3$	Ber. C 52,3	H 3,3	N 15,3
	Gef. „ 52,2	„ 3,3	„ 15,5

2—3 Minuten kann die Substanz in kalter Sodalösung verweilen, ohne verändert zu werden.

Ihr Methylester wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen, als man 1 g der Säure 15 Minuten mit 3 prozent. methylalkoholischer Salzsäure kochte und dann die Lösung in Wasser goß. Weiße Nädelchen aus Schwerbenzin. Schmelzpunkt 163—165°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

0,1016 g Subst.: 0,2019 g CO_2, 0,0361 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_5N_3$	Ber. C 54,0	H 3,8
	Gef. „ 54,2	„ 4,0

Eine Lösung des Nitrobenzoyl-derivates der freien Säure nahm weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur nennenswerte Mengen von Brom auf; man gewann beim Eingengen der Lösungen das Ausgangsmaterial fast vollständig zurück. Löste man die Substanz bei 0° in 2 n-Natronlauge auf und gab Natriumhypobromit hinzu, so trat im Laufe von 2—3 Minuten keine Umsetzung ein. Bei längerer Einwirkungsdauer oder Erwärmung auf Zimmertemperatur entstanden Gemische von der gebromten Methyl-pyrazol-carbonsäure und o-Nitrobenzoesäure.

Erhitzte man die Säure über ihren Schmelzpunkt, so erhielt man in sehr schlechter Ausbeute das bekannte N-Nitrobenzoyl-derivat des 3(5)-Methyl-pyrazols vom Schmelzpunkt 120°.[1])

1-Carbonamid des Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylesters Man ließ eine konz. wäßrig-alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Aceton-oxalester und essigsaurem Semicarbazid 2—3 Tage bei 40° stehen und krystallisierte das ausgeschiedene Reaktionsprodukt 2—3 mal aus Toluol um. Feine, büschelförmig verwachsene, weiße Nadeln, die unter heftiger Gasentwicklung bei etwa 131° schmelzen. Der Schmelz- oder Zersetzungspunkt hängt von der Art des Erhitzens ab. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

[1]) Dies. Journ. [2] **110**, 259 (1925).

0,0816 g Subst.: 0,1457 g CO_2, 0,0402 g H_2O. — 0,0743 g Subst.: 13,8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_8H_{11}O_3N_3$	Ber. C 48,7	H 5,6	N 21,3
	Gef. „ 48,7	„ 5,5	„ 21,3

Als man den Körper in alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur stehen ließ, trat nach einiger Zeit Ammoniakgeruch auf. Nach 2 Stunden dunstete man im Vakuum ein. Der Rückstand war ein Gemisch von Pottasche und Methyl-pyrazol-carbonsäureäthylester (82°).

Als man in derselben Weise die freie Acetonoxalsäure mit Semicarbazid behandelte, entstand statt des erwarteten Carbonamides die 5-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure, wie der Schmelzpunkt (235—236°) und eine Analyse ergaben.

0,0826 g Subst.: 0,1448 g CO_2, 0,0374 g H_2O.

$C_5H_6O_2N_2$	Ber. C 47,6	H 4,8
	Gef. „ 47,8	„ 5,1

Auch als der Versuch bei — 12° wiederholt wurde, verlief er ebenso, d. h. beim Ringschluß wurde wiederum die Carbonamid-Gruppe abgespaltet.

2. 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure und Umwandlungsprodukte

Die Säure und ihr Methylester wurden auf dem von Burkhard und v. Pechmann[1]) gewiesenen Weg über die entsprechenden Pyrazolinderivate dargestellt und entsprachen in ihren Eigenschaften den Literaturangaben.

1-Acetyl-derivat. Wurde durch mehrstündiges Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Weiße, glitzernde Nädelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 198—199°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0933 g Subst.: 14,0 ccm N (18°, 746 mm).

$C_7H_8O_3N_2$	Ber. N 16,7	Gef. N 16,9

Der Methylester der Acetylverbindung entstand, als man den Methyl-pyrazol-carbonsäuremethylester 2 Stunden mit Acetylchlorid kochte. Das Reaktionsprodukt ging unter 12 mm

[1]) Ber. **33**, 3592 (1900).

Druck vollständig bei 134° über, erstarrte und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Prächtige, sternförmig angeordnete Spieße. Schmp. 98—99°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1109 g Subst.: 15,4 ccm N (19°, 744 mm).

$C_8H_{10}O_3N_2$ Ber. N 15,4 Gef. N 15,5

1-Carbäthoxy-derivat des Methylesters. Wurde durch kurzes Aufkochen des Esters mit Chlorameisensäureäthylester gewonnen. Die Substanz destillierte unter 13 mm Druck bei 177°, erstarrte und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 86—87°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1116 g Subst.: 13,2 ccm N (19°, 749 mm).

$C_9H_{12}O_4N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,3

1-Carbäthoxy-derivat der Säure. Entstand bei 2stündigem Kochen der Säure mit Chlorameisensäureester. Farblose Prismen aus Toluol. Schmp. 156—157°. Mäßig löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Toluol.

0,0742 g Subst.: 9,4 ccm N (19°, 749 mm).

$C_8H_{10}O_4N_2$ Ber. N 14,2 Gef. N 14,3

Durch 10 Minuten dauerndes Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure wurde die Säure in den oben beschriebenen Ester vom Schmp. 86—87° verwandelt. Dieser entstand auch, als man das Silbersalz des Carbäthoxy-derivates in ätherischer Aufschlämmung mit Jodmethyl behandelte.

1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. 1 g Säure und 2 g o-Nitrobenzoylchlorid verrieb man zu einem Brei und erhitzte das Gemisch unter Ausschluß von Feuchtigkeit $^1/_2$ Stunde auf 150°. Als die anfangs lebhafte Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, pulverte man den entstandenen festen Kuchen, zog mit Äther noch vorhandenes Chlorid aus und krystallisierte den Rückstand aus Eisessig um. Feines, hellbraunes Krystallpulver vom Schmp. 225—226°. Leicht löslich in Methylalkohol, mäßig in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther.

0,0970 g Subst.: 0,1868 g CO_2, 0,0331 g H_2O.

$C_{12}H_9O_5N_3$ Ber. C 52,4 H 3,3
Gef. „ 52,5 „ 3,8

Der Körper wurde auch in guter Ausbeute erhalten, wenn man das Säurechlorid in absolutem Äther zu einer gut gekühlten Lösung der Säure in Pyridin tropfen ließ und das Gemisch nach 20 Minuten in eiskalte verdünnte Schwefelsäure goß. Das Rohprodukt war durch eine geringe Menge eines Diketopiperazins verunreinigt.

Durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen mit 3 prozent. methylalkoholischer Salzsäure wurde das Nitrobenzoyl-derivat quantitativ in seinen Methylester umgewandelt. Weißes Pulver aus Alkohol. Schmp. 150,5—151,5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol.

0,1186 g Subst.: 14,9 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{13}H_{11}O_5N_3$ Ber. N 14,5 Gef. N 14,4

Ein Vergleichspräparat wurde dadurch gewonnen, daß man den Methylester der Methyl-pyrazol-carbonsäure mit o-Nitrobenzoylchlorid 20 Minuten auf 140° erhitzte.

Derselbe Ester entstand auch, als man das Silbersalz der nitrobenzoylierten Säure in ätherischer Aufschlämmung mit einem Überschuß von Jodmethyl schüttelte.

1-[o-Nitrobenzoyl]-4-methyl-pyrazol. 2 g der Säure vom Schmp. 225—226° wurden bis zum Aufhören der Gasentwicklung über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Unter 15 mm Druck ging das Spaltungsprodukt zwischen 195° und 215° über und erstarrte. Durch Verreiben mit Soda zog man 0,6 g o-Nitrobenzoesäure aus; den Rückstand krystallisierte man aus Alkohol um. Weiße Nädelchen vom Schmp. 107°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Benzol, schwer löslich in Äther. Ausbeute: etwa 40% d. Th.

0,1027 g Subst.: 16,6 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,1

Derselbe Körper entstand, als man äquimolekulare Mengen 4-Methylpyrazol und o-Nitrobenzoylchlorid in absolutem Äther zusammengab. Unter 15 mm Druck siedet die Substanz bei 209—211°.

4-Methyl-pyrazol. v. Pechmann und Burkard stellten dieses Pyrazol durch Destillation der zugehörigen Carbonsäure mit der vierfachen Menge Natronkalk dar. Man erhält jedoch die Base bequem durch Überhitzen der freien Säure. Den

Siedepunkt fanden wir unter 13 mm Druck bei 95°; Literaturangabe: Sdp.$_{730}$ 204—205°.

$d_4^{16,7} = 1,0183$. — $d_4^{20} = 1,015$. — $n_\alpha = 1,48951$, $n_{He} = 1,49349$, $n_\beta = 1,50270$, $n_\gamma = 1,51077$ bei 16,7°. — $n_{He}^{20} = 1,4920$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_6N^{I\,N-}N^{=C}$ (82,07)	23,60	23,79	0,62	1,03
Gef.	23,28	23,44	0,53	0,85
E M	−0,32	−0,35	−0,09	−0,18
E Σ	−0,39	−0,43	−15 %	−17 %

Methylierung des 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylesters

6 g Ester und 7,5 g Methyljodid wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 g absolutem Methylalkohol 2 Stunden gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Öl, das unter 12 mm Druck zwischen 95° und 139° überging. Nach viermaliger Rektifikation siedeten unter dem gleichen Druck 1,5 g konstant bei 95° und 3,0 g konstant bei 139°.

Die niedrigsiedende Fraktion war der 1,4-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester. Der Körper erstarrte rasch und ließ sich aus Petroläther umkrystallisieren. Büschelförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 25—26°. Sehr leicht löslich.

0,1065 g Subst.: 16,8 ccm N (19°, 749 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,2.

$d_4^{20,2} = 1,1288$. — $d_4^{20} = 1,129$. — $n_\alpha = 1,49094$, $n_{He} = 1,49519$, $n_\beta = 1,50584$ bei 20,2°. — $n_{He}^{20} = 1,4953$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O{\cdot}O''N^{II\,N-}N^{=C}$ (154,10)	39,20	39,47	0,89
Gef.	39,53	39,82	1,02
E M	+0,33	+0,35	+0,13
E Σ	+0,21	+0,23	+15 %

Die hochsiedende Fraktion erstarrte erst nach einigen Tagen. Da das Produkt unscharf schmolz, verseifte man es, kochte das Säuregemisch 8 Stunden mit 3 prozent. methylalkoholischer Salzsäure, entfernte die nicht veresterte Säure durch Sodalösung und destillierte den nunmehr reinen 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, worauf

er bald fest wurde. Weiße Nädelchen aus Ligroin. Schmelzpunkt 37—38°. Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Mitteln.

0,0891 g Subst.: 14,2 ccm N (15°, 745 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,2.

$d_4^{56,0} = 1{,}1052$. — $n_\alpha = 1{,}48291$, $n_{He} = 1{,}48690$, $n_\beta = 1{,}49685$, $n_\gamma = 1{,}50576$ bei 56,0°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O^{\prime}O^{\prime\prime}N^{II\,N}-N^{=C}$	(154,10)	39,20	39,47	0,89	1,44
Gef.		39,81	40,10	0,98	1,60
E M		+0,61	+0,63	+0,09	+0,16
E Σ		+0,40	+0,41	+10%	+11%

Die zu den Estern gehörenden Säuren schmelzen beide, wie bereits Rojahn[1]) fand, bei 171°. Die in Nadeln krystallisierende 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure ist in Wasser leichter, dagegen in Benzol schwerer löslich als das isomere, in Blättchen krystallisierende 5-Derivat.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt lieferten beide Säuren 1,4-Dimethyl-pyrazol, das bei 148° siedet und — im Einklang mit Rojahns Angabe — ein Pikrat vom Schmp. 165° bildet.

3. 4,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure und Umwandlungsprodukte

Methylester. Zu einer Lösung des entsprechenden Dimethyl-pyrazolin-carbonsäureesters[2]) in der 20fachen Menge reinen Äthers gab man unter sehr guter Kühlung 2 Äq.gew. Brom. Das Pyrazol fiel sofort als sandiger Niederschlag aus, den man zur Entfernung von Bromwasserstoff mit Sodalösung verrieb. Zum Schluß wurde der Körper aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Weiße, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 140° bis 142°. Im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Wasser und Benzin.

0,0817 g Subst.: 13,0 ccm N (18°, 750 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$ Ber. N 18,2 Gef. N 18,0

[1]) Ber. **59**, 610 (1926).

[2]) Auwers u. Cauer, Ann. Chem. **470**, 301 (1929).

Die zugehörige Säure wurde durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge gewonnen und aus Wasser umkrystallisiert. Bräunlichgraues Pulver vom Schmp. 276—277°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol.

0,0841 g Subst.: 14,8 ccm N (18°, 750 mm).

$C_6H_8O_2N_2$ Ber. N 20,0 Gef. N 20,0

Durch Überhitzen der Säure erhielt man das 4,5-Dimethyl-pyrazol, das in Siedepunkt ($Sdp._{11}$ 111°) und Schmelzpunkt (58°) mit dem früher[1]) auf anderem Wege gewonnenen Präparat übereinstimmt.

Das N-[o-Nitrobenzoyl]-derivat dieses Pyrazols wurde dargestellt, weil man es als Vergleichspräparat für die Verbindung brauchte, die man durch Überhitzen der N-Nitrobenzoyl-dimethyl-pyrazol-carbonsäure zu erhalten hoffte. Man ließ $1^1/_2$ Molg. o-Nitrobenzoylchlorid auf 1 Molg. des Pyrazols in ätherischer Lösung einwirken, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes gleich ausfiel. Den Rest gewann man nach dem Verjagen des Äthers durch Verreiben des Rückstandes mit Sodalösung.

Weißes Pulver aus verdünntem Alkohol. Schmp. 149° bis 150°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Äther.

0,0870 g Subst.: 13,1 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3$ Ber. N 17,1 Gef. N 17,0

1-Acetyl-derivat der Säure. 2g Säure wurden 2 bis 3 Stunden mit 15 g Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten schieden sich seidig glänzende, lange Nadeln aus. Durch wiederholtes Auskochen mit Aceton trennte man die Acetylverbindung von dem darin schwerer löslichen Diketopiperazin, das regelmäßig als Nebenprodukt entstand. Zum Schluß wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 197° bis 199°. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Wasser.

0,0745 g Subst.: 10,2 ccm N (21°, 745 mm).

$C_8H_{10}O_3N_2$ Ber. N 15,4 Gef. N 15,2

---

[1]) Auwers u. Kohlhaas, Ann. Chem. 437, 43 (1924).

Das 1-Acetyl-derivat des Esters wurde aus diesem mit Acetylchlorid dargestellt. Weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp. 82,5—83,5°. $Sdp._{14}$ 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Ligroin.

0,0763 g Subst: 9,5 ccm N (17°, 751 mm).

$C_9H_{12}O_3N_2$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,2

Das 1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat des Esters erhielt man durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Ester und Chlorid auf 160°. Schwach gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmp. 140,5—141,5°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,0814 g Subst.: 10,1 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}O_5N_3$ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0

Bei Versuchen, die freie Säure in ein Nitrobenzoylderivat zu verwandeln, entstand ausschließlich ein Diketopiperazin. Auch die indirekte Darstellung über die Acetylverbindung gelang nicht, denn wenn man diese in Aceton oder Methyläthylketon mit o-Nitrobenzoylchlorid kochte, trat keine Umsetzung ein; wendete man aber höher siedende Mittel wie Toluol und Xylol an, so wurde wieder das Diketopiperazin gebildet.

1-Carbäthoxy-derivat des Methylesters. Wurde wie die Monomethylverbindungen dargestellt. Sternförmig verwachsene Nadeln aus Ligroin. Schmp. 84,5—86°. $Sdp._{10}$ 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1046 g Subst.: 11,8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,7

1-Carbäthoxy-derivat der Säure. Nach 3—4stündigem Kochen mit einem beträchtlichen Überschuß von Chlorameisensäureester hatte sich die Säure restlos gelöst. Beim Erkalten krystallisierte der N-Carbonsäureester aus und war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol rein. Farblose Prismen vom Schmp. 148,5—149,5°. Mäßig löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Toluol.

0,0618 g Subst.: 7,5 ccm N (21°, 741 mm).

$C_9H_{12}O_4N_2$ Ber. N 13,2 Gef. N 13,4

Aus der Mutterlauge des Rohproduktes wurde ein Körper vom Schmp. 121,5—123° gewonnen, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Als man die Säure 10 Minuten mit 3prozent. methylalkoholischer Salzsäure kochte, erhielt man den Ester vom Schmp. 84,6—86°. Auch in diesem Falle kam man zur gleichen Verbindung, wenn man das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl schüttelte.

Um Kohlendioxyd abzuspalten, erhitzte man 10 g der carboxäthylierten Säure in Anteilen von je 2 g über ihren Schmelzpunkt und destillierte das entstandene Pyrazol sofort ab. Im Kolben blieb ein zähes, schwarzes Harz zurück, das zum größten Teil aus einem Diketopiperazin bestand. Die vereinigten Destillate — Ausbeute: etwa 50% — fraktionierte man. Die erste Fraktion, die zwischen 200° und 230° überging, war ein wasserhelles Öl, das ein von 135—145° schmelzendes Pikrat lieferte. Nach einer Analyse war es ein Gemisch der isomeren N-Äthylderivate.

0,0665 g Pikrat: 11,9 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{18}H_{15}O_7N_5$ Ber. N 19,8 Gef. N 20,0

Die nächsten Fraktionen: 230—245° und 245—255° lieferten Analysenwerte, die auf keinen der in Betracht kommenden Körper stimmten. Eine auch nur einigermaßen glatte Überführung des N-Carbonsäureesters der Pyrazolcarbonsäure in das entsprechende Derivat des Pyrazols ist also auf diesem Wege nicht möglich.

4. Versuche zur Oxydation von Acyl-pyrazolinen

Für diese Versuche dienten die 1-Benzoyl-derivate des 4-Methyl-pyrazolin-3-carbonsäure-methylesters und des 3-Methyl-5-phenyl-pyrazolins. Der erste dieser Körper ist bereits beschrieben worden.[1]) Zur Darstellung des zweiten erwärmte man 4 g des Pyrazolins mit 7,5 g Benzoylchlorid kurze Zeit auf 100°, kühlte dann stark ab und krystallisierte das in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt aus Ligroin (Sdp. 110—120°) um. Sternförmig an-

[1]) Ann. Chem. **470**, 300 (1929).

geordnete, hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 138—138,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Ligroin, schwer in Äther.

0,0998 g Subst.: 9,4 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$ Ber. N 10,6 Gef. N 10,5

Die im folgenden aufgeführten Oxydationsversuche wurden, wenn nichts anderes bemerkt ist, mit beiden Benzoyl-pyrazolinen angestellt.

a) Zu dem in Eisessig gelösten Pyrazolin ließ man unter Kühlung langsam eine konz. wäßrige Lösung von Natriumnitrit tropfen. Nach mehrtägigem Stehen wurden die Ausgangssubstanzen unverändert zurückerhalten.

b) In die auf 0° abgekühlte Lösung des Pyrazolins in Eisessig leitete man nitrose Gase — aus Arsentrioxyd und Salpetersäure — ein. Die grünen Flüssigkeiten wurden selbst bei wochenlangem Stehen nicht entfärbt.

c) Unter starker Kühlung versetzte man die Pyrazoline mit konz. Salpetersäure, verdünnte nach einiger Zeit mit Wasser und zog mit Äther aus. Nach dem Verdunsten hinterblieben harzige Schmieren, aus denen keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte.

d) Man versetzte Lösungen der Pyrazoline in Eisessig mit Jod und Natriumacetat. Ein Verbrauch von Jod wurde nicht beobachtet.

e) In Eisessig oder Chloroform wurden die Pyrazoline auch bei erhöhter Temperatur von Brom nicht angegriffen.

Löste man den Benzoyl-methyl-pyrazolin-carbonsäurester in elementarem trocknem Brom auf und saugte nach einiger Zeit das unverbrauchte Brom im Vakuum ab, so hinterblieb ein Gemisch von Benzoesäure und 4-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, der am Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt wurde.

f) 1 g der Pyrazolinderivate wurde mit 0,5 g reinem Kupferpulver, oder mit 0,1 g Platinmohr, oder mit 0,1 g Palladiummohr mehrere Stunden unter vermindertem Druck im Sieden erhalten, wobei man Kohlendioxyd durch den Apparat leitete. Die Schmelzpunkte waren danach regelmäßig um 3

bis 4 Grade erniedrigt, doch trat dies auch ein, wenn die Substanzen ohne Katalysator erhitzt wurden. Von einer Dehydrierung war nichts zu merken.

5. Derivate des Aceton-oxalsäureäthylesters

Der Ester wurde aus seinem, nach Knorr[1]) dargestellten Natriumsalz durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Vakuum rektifiziert.

Zur Kondensation mit Säurehydraziden ließ man die konzentrierte wäßrig-alkoholische Lösung der Komponenten 2—3 Tage bei etwa 40° stehen. Meist krystallisierten dabei die Reaktionsprodukte aus; zur Isolierung wasserlöslicher Verbindungen ließ man die Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten.

Carbäthoxy-hydrazon. Weißes Pulver aus Ligroin. Schmp. 94,5—95,5°. Im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzol.

0,1433 g Subst.: 0,2595 g CO_2, 0,0868 g H_2O. — 0,1085 g Subst.: 0,1963 g CO_2, 0,0664 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_5N_2$	Ber.	C 49,2	H 6,6
	Gef.	„ 49,4, 49,3	„ 6,8, 6,8

Acetyl-hydrazon. Lange, weiße Nadeln aus Ligroin. Schmp. 93°. Leicht löslich.

0,0997 g Subst.: 0,1843 g CO_2, 0,0595 g H_2O. — 0,1028 g Subst.: 11,9 ccm N (16°, 747 mm).

$C_9H_{14}O_4N_2$	Ber.	C 50,4	H 6,6	N 13,1
	Gef.	„ 50,4	„ 6,7	„ 13,2

Benzoyl-hydrazon. Glänzende, weiße Blättchen aus Benzin (Sdp. 110—120°). Schmp. 163—164°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther.

0,0977 g Subst.: 0,2170 g CO_2, 0,0526 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_4N_2$	Ber.	C 60,8	H 5,8
	Gef.	„ 60,6	„ 6,0

o-Nitrobenzoyl-hydrazon. Glänzende, weiße Nädelchen aus Toluol. Schmp. 198,5—199,5°. Im allgemeinen schwerer löslich als das Benzoylderivat.

---

[1]) Ber. **20**, 2189 (1887).

0,1137 g Subst.: 0,2186 g CO_2, 0,0500 g H_2O.

$C_{14}H_{15}O_6N_3$	Ber.	C 52,3	H 4,7
	Gef.	„ 52,4	„ 4,9

Die beiden letzten Körper blieben bei vierstündigem Kochen mit Eisessig unverändert. Ebensowenig konnte eines der Hydrazone durch Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in ein Pyrazol verwandelt werden.

Als man das Nitrobenzoyl-hydrazon 1 Stunde mit alkoholischer Kalilauge (2 Molg. KOH) stehen ließ, erhielt man nach dem Neutralisieren ein Gemisch von o-Nitrobenzoesäure und 5-Methyl-3-pyrazol-carbonsäure, die durch Aceton leicht getrennt werden konnten.

Methylierung des Aceton-oxalesters. Nach den Angaben von Kötz und Lemien[1]) wurde der Ester einmal mit Jodmethyl und ein zweites Mal mit Dimethylsulfat methyliert. In beiden Fällen gewann man nach der Aufarbeitung wider Erwarten das Ausgangsmaterial zum allergrößten Teil zurück; die Ausbeute an Methylierungsprodukt betrug nur etwa 10% der Theorie. In der Arbeit der genannten Autoren findet sich keine Angabe über die Ausbeute. Unter 11 mm Druck siedete die Substanz bei 121—123°; Literaturausgabe: Siedepunkt 221°.

Die nähere Untersuchung des Körpers ergab rasch, daß in ihm nicht die Verbindung I, sondern ein O-Methyläther des Aceton-oxalesters (II) vorlag.

I $CH_3-CO-\underset{\cdot}{\underset{CH_3}{C}}=\underset{\cdot}{\underset{OH}{C}}-CO_2C_2H_5$ II $CH_3-CO-CH=\underset{\cdot}{\underset{OCH_3}{C}}-CO_2C_2H_5$

Erstens ging dies aus den spektrochemischen Konstanten des Körpers hervor, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Zweitens gab der Ester mit Eisenchlorid nicht sofort die Enolreaktion, sondern erst nach 1—2 Minuten, d. h. nachdem eine Spaltung des Äthers begonnen hatte.

Drittens lieferte die Verbindung in konz. wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge o-Nitrobenzoylhydrazin im Laufe von 24 Stunden in reichlicher Menge das gleiche Hydrazon, das man aus dem Aceton-oxalester ge-

[1]) Dies. Journ. (2) **90**, 386 (1914).

wonnen hatte. Auch als der Versuch mit o-Nitrobenzoyl-hydrazin in schwach essigsaurer Lösung wiederholt wurde, war der Erfolg der gleiche. In einem Vorversuch war festgestellt worden, daß der Äther von so verdünnter Essigsäure nicht merklich angegriffen wird.

Nachdem man die Natur des Methylierungsproduktes erkannt hatte, war die schlechte Ausbeute verständlich, denn das Rohprodukt war nach Vorschrift in verdünnte Schwefelsäure eingetragen worden, die ein C-Derivat nicht verändert haben würde, einen O-Äther aber sehr rasch zum Ausgangsmaterial verseifte. Auch die Beobachtung von Kötz und Lemien, daß der Körper sich nicht weiter methylieren läßt, findet nunmehr ihre Erklärung.

6. Carboxylfreie Pyrazole

(Bearbeitet von E. Wolter)

1-[o-Nitrobenzoyl]-3,4,5-trimethyl-pyrazol. Äquimolekulare Mengen von Methyl-acetylaceton und o-Nitrobenzoyl-hydrazin ließ man in möglichst konz. alkoholischer Lösung etwa $^1/_2$ Stunde bei 30—40° stehen, ließ dann erkalten und krystallisierte das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol um. Derbe Krystalle vom Schmp. 128—129°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1183 g Subst.: 0,2622 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_{13}H_{15}O_3N_3$	Ber.	C 60,2	H 5,1
	Gef.	„ 60,4	„ 5,3

o-Nitrobenzoyl-hydrazon des Benzoyl-acetons,

$$C_6H_5.CO.CH_2.C.CH_3$$
$$\|$$
$$N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$$

Wurde wie die eben beschriebene Substanz dargestellt. Nach dem Erkalten fiel das Hydrazon quantitativ aus. Schwach gelbliche Nädelchen aus Alkohol. Schmp. 162°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1108 g Subst.: 0,2546 g CO_2, 0,0488 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_4N_3$	Ber.	C 62,7	H 4,7
	Gef.	„ 62,7	„ 4,9

1-[o-Nitrobenzoyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol. Um das Hydrazon durch Entziehung von Wasser in ein Pyrazol zu verwandeln, kochte man eine Probe $^1/_2$ Stunde mit Eisessig, dem etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt war; eine zweite kochte man einige Stunden mit Ameisensäure; eine dritte ließ man mehrere Tage mit etwa der 10fachen Menge Phosphoroxychlorid stehen. Die Rohausbeute an dem durch Wasser oder Eis abgeschiedenen Pyrazol betrug im ersten Fall 35 % der Theorie, im zweiten 55 % der Theorie und im dritten 65 % der Theorie. Beim ersten und dritten Versuch gewann man den Körper fast schmelzpunktsrein; das mit Ameisensäure dargestellte Präparat war dagegen wenig sauber. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in feinen Nädelchen, die bei 157—157,5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1076 g Subst.: 0,2620 g CO_2, 0,0420 g H_2O.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$	Ber.	C 66,4	H 4,3
	Gef.	„ 66,4	„ 4,4

Nach längerem Kochen in Nitrobenzol wurde die Substanz unverändert zurückgewonnen.

2-[o-Nitrobenzoyl]-3-phenyl-5-methyl-pyrazol. Zu einer Lösung von 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol in eiskaltem Pyridin gab man die berechnete Menge o-Nitrobenzoylchlorid und arbeitete dann in der üblichen Weise auf. Derbe Krystalle aus Alkohol, die sich am Licht rötlich färbten. Schmp. 107° bis 108°. Hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere.

0,1450 g Subst.: 0,3528 g CO_2, 0,0590 g H_2O.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$	Ber.	C 66,4	H 4,3
	Gef.	„ 66,4	„ 4,6

Man erhitzte die Verbindung vom Schmp. 157° 10 Minuten unter vermindertem Druck unter Rückfluß zum Sieden und destillierte dann. Das Produkt ging unter 12 mm Druck zwischen 220° und 240° über und erstarrte zu einer hellgelben Masse, die bei 105—107° schmolz und mit dem direkt dargestellten 2-[o-Nitrobenzoyl]-derivat keine Depression gab.